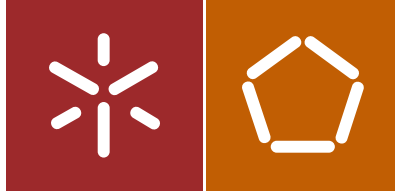




Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Maria Renata Moraes

Desenvolvimento de Tecidos Revestidos Com o Poli (3,4- Etilenodioxitofeno) Dopado Com Poli (Sulfonato de Estireno) (PEDOT:PSS) Para o Autoaquecimento Resistivo de Têxteis



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Maria Renata Moraes

Desenvolvimento de Tecidos Revestidos Com
o Poli (3,4- Etilenodioxitofeno) Dopado Com
Poli (Sulfonato de Estireno) (PEDOT:PSS) Para
o Autoaquecimento Resistivo de Têxteis

Tese de Doutoramento
Doutoramento em Engenharia Têxtil

Trabalho efetuado sob a orientação da
Professora Doutora Maria Fátima Fernandes Esteves
Professor Doutor Washington Luís Félix Santos

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração da presente tese. Confirmo que em todo o trabalho conducente à sua elaboração não recorri à prática de plágio ou a qualquer forma de falsificação de resultados.

Mais declaro que tomei conhecimento integral do Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Universidade do Minho, 03 de março de 2017

Nome completo: Maria Renata Moraes

Assinatura:

Maria Renata Moraes

Agradecimentos

A Deus, pela sabedoria, saúde, vida, pelas bênçãos e por este momento em particular. À minha família, pelo amor e dedicação que sempre tiveram comigo, meu eterno agradecimento pelos momentos em que estiveram ao meu lado, apoiando-me e fazendo acreditar que nada é impossível.

À Universidade do Minho (UMINHO), ao Departamento de Engenharia Têxtil (DET) e ao Programa de Doutoramento do Centro de Ciência e Tecnologia Têxtil (2C2T) pela infraestrutura, materiais e equipamentos disponibilizados, os quais foram fundamentais para a condução desta investigação.

Ao Professor Doutor Fernando Batista Nunes Ferreira, diretor do 2C2T da UMINHO, pela atenção, compreensão e auxílio nos momentos de dúvida.

À Professora Doutora Noémia Maria Ribeiro Almeida Carneiro Pacheco, diretora do DET da UMINHO, pela atenção e auxílio.

À Universidade Estadual de Maringá e à Fundação Auracária pelo incentivo, por meio de investimento para realização desta investigação.

À Professora Doutora Maria de Fátima Fernandes Esteves, pela orientação, confiança depositada neste desafio, comprometimento profissional, pelos ensinamentos transferidos. Ao Professor Doutor Washington Luiz Felix Santos, por ter aceitado a coorientação e pelo comprometimento profissional, pelos ensinamentos transferidos. Ao Professor Doutor Fatih Toptan e à Doutora Alexandra Manuela V. C. Pinto Alves, do Centro de Tecnologia Mecânica e de Materiais (CT2M) da Universidade do Minho, pela infraestrutura, pelos conhecimentos transferidos e pelos equipamentos disponibilizados, os quais foram fundamentais para a condução desta investigação.

À Anabela Pereira, técnica de laboratório do DET da UMINHO, obrigada pelo auxílio em momentos de dificuldade, por compartilhar seus conhecimentos e experiências, pela convivência, pela amizade.

Em especial, gostaria de agradecer imensamente ao Doutor Andrea Zille, por quem tenho grande admiração, respeito e confiança. Muito obrigada por ter apoiado este trabalho, por ter transmitido seus conhecimentos sobre as especificidades desta investigação em geral, mesmo considerando minhas dificuldades.

E a todos que me auxiliaram direta ou indiretamente para a realização desta investigação.

ABSTRACT

This research shows the development of a functional textile, with flexible resistive self-heating properties through the conversion of electricity to heat (Joule effect) and with competitive cost to be used in garments. Conductive polymer technology was used to coat a polyamide 6.6 fabric (PA66) pre-activated by atmospheric DBD plasma treatment. Three types of coatings with 1 and 5 layers were investigated: i) A pure commercial poly (3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly (styrene sulfonate) (PEDOT:PSS); ii) A PEDOT:PSS doped with 5 wt% of ethylene glycol and iii) PEDOT:PSS doped with 5 wt% of glycerol. Polyols were added to provide an increase in electrical conductivity. The coatings were analyzed between 3 and 46 V at the applied current of 2 Ampere. The analyses of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA), mechanical-dynamic analysis (DMA), scanning electron microscopy with X-ray microanalysis (SEM-EDS) and X-ray diffraction (XRD) show significant changes in morphology, chemistry, enthalpy, crystallinity and glass transition temperature confirming that doped PEDOT:PSS is not only spread over the PA66 yarn surfaces but is dispersed in the bulk facilitating relaxation and increasing structure and chain flexibility. Electrical resistivity and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry (CV) tests confirm that the plasma treated PA66 coated with 5 layers of PEDOT:PSS and doped with 5 wt% of glycerol presents the highest stability, resistance, capacitive behavior and the best ability on storing the electrical energy. This configuration needs only 7.5 V to induce a temperature change up to 38 °C (a temperature higher than human body core temperature) at a current density of 0.3 A g⁻¹. The desired temperature is easily adjustable in function of the applied voltage and by the number of coated layers of PEDOT:PSS. Despite the need to improve the uniformity of the coating thickness on the fabric for uniform heat generation, the observed results are promising since can be compared to the temperature obtained in carbon nanotube composites using similar voltages. This cost-competitive, safe, high flexible and stable thermoelectric fabric ensure its use in large area textiles as heating element in a wide range of applications such as garments, carpets, blankets and automotive seats.

Keywords: functional textiles, polyamide 6.6, conductive polymer, PEDOT: PSS, Joule effect, resistive self-heating.

RESUMO

Esta pesquisa apresenta o desenvolvimento de um tecido funcional flexível e de custo competitivo com propriedades de autoaquecimento resistivo para ser utilizado em vestuário. Foi utilizado um polímero condutor para revestir um tecido de poliamida 6,6 (PA66) ativado por um tratamento superficial de plasma atmosférico. Foram investigados três tipos de revestimentos com 1 e 5 camadas: i) Polímero condutor comercial poli (3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli (sulfonato de estireno) (PEDOT:PSS); ii) PEDOT:PSS com 5% em peso de etilenoglicol e iii) PEDOT:PSS com 5% em peso de glicerol. Os polióis foram adicionados para aumentar a condutividade elétrica. Foram analisados os revestimentos nas gamas de tensão entre 3 e 46 V, com uma corrente aplicada de 2 A. As análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR), calorimetria diferencial (DSC), termogravimetria (TGA), análise mecânico-dinâmica (DMA), microscopia eletrônica de varrimento com microanálise de raios X (SEM-EDS) e difração de raios-X (XRD) mostram alterações significativas na morfologia, entalpia, cristalinidade e temperatura de transição vítrea, confirmando que PEDOT:PSS e os polióis não estão apenas na superfície das fibras mas estão dispersos no interior dos tecidos facilitando o relaxamento e aumentando a flexibilidade das cadeias poliméricas. As medidas de resistividade elétrica e eletroquímicas de impedância (EIS) e voltametria cíclica (VC) confirmaram que a PA66 tratada com plasma e revestida com 5 camadas de PEDOT:PSS e glicerol 5% apresenta a maior estabilidade, resistência, comportamento capacitivo e capacidade de armazenamento da energia elétrica. Esta configuração necessita apenas de 7,5 V para induzir uma temperatura até 38 °C (superior a temperatura interna do corpo humano) com uma densidade de corrente de 0,3 A g⁻¹. A temperatura é ajustável em função da tensão aplicada e pelo número de camadas de PEDOT:PSS. Apesar da necessidade de melhorar a uniformidade dos revestimentos, os resultados são promissores uma vez que podem ser comparados com temperaturas obtidas em compósitos de nanotubos de carbono com tensões elétricas semelhantes. Este tecido termoeletrico seguro, flexível e de custo competitivo, proporciona o seu uso como elemento de aquecimento em grandes superfícies têxteis em das icações em roupas, tapetes, cobertores e automóveis.

Palavras-chave: têxteis funcionais, poliamida 6.6, polímero condutor, PEDOT:PSS, efeito Joule, autoaquecimento resistivo.

Índice

Agradecimentos	i
ABSTRACT	ii
RESUMO	iii
Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas	x
Índice de Gráficos.....	xii
Lista de abreviaturas	xvii
1. INTRODUÇÃO	2
1.1. Enquadramento do Trabalho	2
1.2. Objetivos e Motivação Geral.....	5
2. ESTADO DA ARTE	8
2.1. Indústria Têxtil.....	8
2.2. Têxteis Funcionais.....	10
2.3. Poliamida 6.6	12
2.4. Tratamento Plasmático.....	14
2.5. Polímeros Condutores.....	16
2.6. Efeito Joule	18
2.7. Aplicação do PEDOT:PSS na Área Têxtil.....	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1. Materiais	28
3.2. Tratamento Plasmático.....	29
3.3. Revestimento do PEDOT:PSS sobre o Tecido de Poliamida 6.6	31
3.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	33

3.5.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	33
3.6.	Resistividade	34
3.7.	Termogravimetria (TGA).....	35
3.8.	Análise Mecânico-Dinâmica (DMA).....	36
3.9.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
3.10.	Difração de Raio-X (XRD)	37
3.11.	Análise Eletroquímica	37
3.12.	Efeito Joule - Autoaquecimento Resistivo	39
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1.	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) - Técnica de Refletância Total Atenuada (ATR)	43
4.2.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	49
4.3.	Resistividade	51
4.4.	Termogravimetria (TGA).....	53
4.5.	Análise Mecânico-Dinâmica (DMA).....	56
4.6.	Espectroscopia de Impedância (EIS).....	63
4.7.	Voltametria cíclica (VC).....	65
4.8.	Efeito Joule - Autoaquecimento Resistivo	67
4.9.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	77
4.10.	Difração de Raio-X (DRX)	81
5.	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	85
5.1.	Conclusões.....	85
5.2.	Perspectivas Futuras.....	87
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

ANEXO I - Análise térmica de DSC.....	99
ANEXO II - Análise térmica de TGA com tratamento plasmático	106
ANEXO III - Espectro EDS (C, O e S).....	109

Índice de Figuras

Figura 1.1 Estrutura química dos polímeros condutores mais pesquisados (Maia et al., 2000).	3
Figura 1.2 Estrutura química do poli- (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) (Knittel et al., 2009).	4
Figura 1.3 Estrutura química do PEDOT:PSS (Irwin et al., 2011).	4
Figura 2.1 Cadeia produtiva têxtil.....	9
Figura 2.2 Estrutura Química da Poliamida 6.6.	13
Figura 2.3 Representação Esquemática do Estado Plasmático: a) gás: composto de átomos e moléculas, b) plasma: gás ionizado com elétrons e partículas carregadas (Oliveira et al., 2010).....	14
Figura 2.4 Estrutura Química dos Principais Monômeros Intrinsecamente Condutores (Murray, 1992).	17
Figura 3.1 Tecido Tela 1X1. (1) Ligação tela 1X1 e (2) Imagem de alta resolução.	28
Figura 3.2 Equipamento para Tratamento Plasmático.	30
Figura 3.3 Processo de Imersão para Deposição do PEDOT:PSS no Tecido Poliamida 6.6.	32
Figura 3.4 Tecidos de Poliamida 6.6 revestidos com PEDOT:PSS com 1 camada (1) e com 5 camadas (2).	32

Figura 3.5 Análise de Resistividade: (A) Ânodo, (B) Cátodo, (C) Amostra de Tecido Poliamida 6.6 revestido com PEDOT:PSS.....	34
Figura 3.6 Aparato para Análise Eletroquímica: (1) Eletrólito, (2) Célula Eletroquímica, (3) Eléctrodo Auxiliar de Platina (CE), (4) Eléctrodo de Calomelano Saturado - Eléctrodo de Referência (SCE), (5) Eléctrodo de Trabalho (WE) e (6) Gaiola de Faraday.....	38
Figura 3.7 Célula de Suporte da Amostra: (1) Ânodo, (2) Cátodo, (3) Amostra de Tecido de Poliamida 6.6 revestido com a mistura PEDOT:PSS com 5% de Glicerol com 5 Camadas, (4) Eléctrodos de cobre.....	40
Figura 3.8 Elementos da Análise Térmica: (1) Câmara Termográfica, (2) Célula de Suporte da Amostra, (3) Ânodo, (4) Cátodo, (5) Amostra de Tecido Poliamida 6.6 revestido com a mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol com 1 camada.....	41
Figura 4.1 Imagens Térmicas do Tecido PA 6.6 revestido com: (A) 1 Camada de PEDOT:PSS, (B) 5 Camadas PEDOT:PSS, (C) 1 Camada Mistura PEDOT:PSS com 5% Etilenoglicol e (D) 5 Camadas Mistura PEDOT:PSS com 5% Etilenoglicol - 12V por 60 minutos.....	70
Figura 4.2 Imagens Térmicas do Tecido PA 6.6 Revestido com: (A) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol -12V no Início, (B) 1 Camada da mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol - 12V por 10 minutos, (C) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol - 12V no Início e (D) 5 Camadas Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol - 12V por 10 minutos.....	71
Figura 4.3 Imagens Térmicas do Tecido PA 6.6 Revestido com: (A) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol -12V no Início, (B) 1 Camada da mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol - 12V por 60 minutos, (C) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol - 12V no Início e (D) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol - 12V por 60 minutos.....	72

Figura 4.4 Imagens Térmicas do Tecido PA 6.6 Revestido com: (A) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol- 9V no Início, (B) 1 Camada da mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol – 9V em 10 minutos (C) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol 10,5V no Início e (D) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol – 10,5V por 10 minutos.74

Figura 4.5 Imagens Térmicas do Tecido PA 6.6 Revestido com: (A) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol- 4,5V no Início, (B) 5 Camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol – 4,5V em 10 minutos (C) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol 6V no Início e (D) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol – 6V por 10 minutos.75

Figura 4.6 Imagens Térmicas do Tecido PA 6.6 Revestido com: (A) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol -43V no Início, (B) 1 Camada da mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol - 43 V por 10 minutos, (C) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol 24V no Início e (D) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol - 24V por 10 minutos.76

Figura 4.7 Imagens de MEV de fibras Poliamida 6.6: (A) Sem tratamento plasmático e (B) com tratamento plasmático com dosagem de $2,5 \text{ kW} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$78

Figura 4.8 Imagens de Alta Resolução do Microscópio Eletrônico de Varredura: (A) Tecido Poliamida 6.6, (B) 1 Camada de PEDOT:PSS, (C) 5 Camadas de PEDOT:PSS, (D) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS com 5% de Glicerol, (E) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% de Glicerol, (F) Espessura do PEDOT:PSS com 1 Camada, (G) Espessura do PEDOT:PSS 5 Camadas e (H) Amostra 5 camadas do PEDOT:PSS Detalhe dos pontos da análise EDS, (I) Amostra 1 camada do PEDOT:PSS Detalhe do revestimento na fibra.79

Figura 4.9 Imagens de alta Resolução das amostras com 1 e 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de Glicerol - Antes e Após a Aplicação da Tensão Máxima no Efeito Joule: (A) 1 camada antes da análise de efeito Joule, (B) 1 camada após a análise de efeito Joule, (C) 5 Camadas antes da análise de efeito Joule e (D) 5 Camadas após a análise de efeito Joule.82

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 Especificação dos componentes químicos.	29
Tabela 4.1 Resultados de FTIR do Tecido Poliamida 6.6 do Grupo 1 (sem tratamento plasmático) e Grupo 2 (Com tratamento Plasmático).	44
Tabela 4.2 Resultados de FTIR do Tecido Poliamida 6.6 do Grupo 1 (sem tratamento plasmático) e Grupo 2 (Com tratamento Plasmático) revestido com 1 camada e 5 camadas de PEDOT:PSS.	45
Tabela 4.3 Resultados de FTIR do Tecido Poliamida 6.6 do Grupo 1 (sem tratamento plasmático) e Grupo 2 (Com tratamento plasmático) revestido com 1 camada e 5 camadas da mistura do PEDOT:PSS com 5% Etilenoglicol.	47
Tabela 4.4 Resultados de FTIR do Tecido Poliamida 6.6 do Grupo 1 (sem tratamento plasmático) e Grupo 2 (Com tratamento plasmático) revestido com 1 camada e 5 camadas da mistura do PEDOT:PSS com 5% Glicerol.	48
Tabela 4.5 Análises de DSC do Tecido Poliamida 6.6 do Grupo 1 (G1) e do Grupo 2 (G2).	49
Tabela 4.6 Análises de DSC do Tecido Poliamida 6.6 do Grupo 1 (G1) e do Grupo 2 (G2) revestidos com 1 (1C) ou 5 (5C) camadas de PEDOT:PSS.	50
Tabela 4.7 Análises de DSC do Tecido Poliamida 6.6 do Grupo 1 (G1) e do Grupo 2 (G2) revestido com 1 (1C) ou 5 (5C) camadas de PEDOT:PSS com 5% de Etilenoglicol (ETG).	50
Tabela 4.8 Análises de DSC do Tecido Poliamida 6.6 do Grupo 1 (G1) e do Grupo 2 (G2) revestido com 1 (1C) ou 5 (5C) camadas de PEDOT:PSS com 5% de Glicerol (GLI).	51

Tabela 4.9 Resultado de Resistividade das Amostras Revestidas com 1 Camada e 5 Camadas – Grupo 1 e Grupo 2.	52
Tabela 4.10 Resultados das Análises de TGA do Tecido Poliamida 6.6 Revestido com 1 Camada - Grupo 2. T.D (°C):Temperatura de Início da Degradação, P.T.D (°C): Pico da Temperatura (°C) em relação à perda de massa (Derivada). P.M.T (%): Perda de Massa Total e R(%): Resíduo.	54
Tabela 4.11 Resultados das Análises de TGA do Tecido Poliamida 6.6 revestido com 5 Camadas - Grupo 2. T.D (°C):Temperatura de Início da Degradação, P.T.D (°C): Pico da Temperatura (°C) em relação à perda de massa (Derivada). P.M.T (%): Perda de Massa Total e R(%): Resíduo.	55
Tabela 4.12 Impedância Elétrica e Carga das amostras de 1 e 5 Camadas de Revestimento.	63
Tabela 4.13 Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do Peso e Porcentagens Atômicas da Superfície da Amostra de 5 Camadas de PEDOT: PSS (Figura 4.8 - H).	80

Índice de Gráficos

Gráfico 4.1 Refletância total atenuada do espectro de infravermelho do tecido de poliamida 6.6: (----) Grupo 1 e (---) Grupo 2.43

Gráfico 4.2 Comparação da Refletância Total Atenuada do Espectro de Infravermelho do Tecido Poliamida 6.6 Revestimento com 1 Camada e 5 Camadas de PEDOT:PSS: (----) 1 Camada - Grupo 1, (---) 1 Camada - Grupo 2, (---) 5 Camadas – Grupo 1 e (----) 5 Camadas – Grupo 2.45

Gráfico 4.3 Comparação da Refletância Total Atenuada do Espectro de Infravermelho do Tecido Poliamida 6.6 Revestimento com 1 Camada e 5 Camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de Etilenoglicol: (----) 1 Camada - Grupo 1, (---) 1 Camada - Grupo 2, (---) 5 Camadas – Grupo 1 e (----) 5 Camadas – Grupo 2.46

Gráfico 4.4 Comparação da Refletância Total Atenuada do Espectro de Infravermelho do Tecido Poliamida 6.6 Revestimento com 1 Camada e 5 Camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de Glicerol: (----) 1 Camada - Grupo 1, (---) 1 Camada - Grupo 2, (---) 5 Camadas – Grupo 1 e (----) 5 Camadas – Grupo 2.48

Gráfico 4.5 Resultado do Módulo de Armazenamento em Relação à Temperatura das amostras de tecido PA 6.6 revestidos com 1 camada e 5 Camadas: (----) Tecido Poliamida 6.6 Puro (grupo 2), (-- --) 1 Camada PEDOT:PSS, (●●●) 1 Camada Mistura PEDOT:PSS com 5% ETG, (---- ----) 1 Camada Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol.57

Gráfico 4.6 Resultado de Tan Delta em Relação à Temperatura das amostras de tecido PA 6.6 revestidos com 1 camada e 5 camadas: (----) Tecido Poliamida 6.6 (grupo 2), (-- --) 1 Camada PEDOT:PSS, (●●●) 1 Camada Mistura PEDOT:PSS com 5% ETG, (---- ----) 1 Camada Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol.59

Gráfico 4.7 Resultado do Módulo de Perda em Relação à Temperatura das amostras de tecido PA 6.6 revestidos com 1 camada e 5 Camadas (-----) Tecido Poliamida 6.6 (grupo 2), (-- --) 1 Camada PEDOT:PSS, (•••) 1 Camada Mistura PEDOT:PSS com 5% ETG, (---- ----) 1 Camada Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol.62

Gráfico 4.8 Espectroscopia de Impedância (EIS) na Forma do Diagrama de Bode – 1 Camada: (□) PEDOT:PSS, (□) Mistura PEDOT:PSS com 5% Etilenoglicol e (□) Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol.64

Gráfico 4.9 Espectroscopia de Impedância (EIS) na Forma do Diagrama de Bode - 5 Camadas: (□) PEDOT:PSS, (□) Mistura PEDOT:PSS com 5% Etilenoglicol e (□) Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol.64

Gráfico 4.10 Resultados de Voltametria Cíclica 1 Camada: (-- --) PEDOT:PSS, (- - -) Mistura PEDOT:PSS com 5% Etilenoglicol e (-- --) Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol.66

Gráfico 4.11 Resultados de Voltametria Cíclica 5 Camadas: (-- --) PEDOT:PSS, (- - -) Mistura PEDOT:PSS com 5% Etilenoglicol e (-- --) Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol.66

Gráfico 4.12 Corrente versus Tensão Aplicada na Amostra de Tecido Poliamida 6.6 Revestido com: (△) 1 Camada de PEDOT:PSS, (□) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS com 5% de Etilenoglicol, (■) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol, (◇) 5 Camadas de PEDOT:PSS, (⊗) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% de Etilenoglicol e (▲) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% de Glicerol.67

Gráfico 4.13 Tensão versus Temperatura obtida, durante 10 minutos no tecido Poliamida 6.6 grupo 2: (△) 1 Camada de PEDOT:PSS, (□) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS com 5% de Etilenoglicol, (■) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS

com 5% Glicerol, (◇) 5 Camadas de PEDOT:PSS, (⊗) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% de Etilenoglicol e (▲) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% de Glicerol.69

Gráfico 4.14 Análise DRX do tecido PA 6.6 revestido com 1 e 5 camadas da mistura de PEDOT:PSS com 5% de Glicerol antes e após a análise limite de efeito Joule.....81

Gráfico I.1. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 puro sem tratamento plasmático (grupo 1).....99

Gráfico I.2. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 puro com tratamento plasmático (grupo 2).....99

Gráfico I.3. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 1 camada de PEDOT:PSS sem tratamento plasmático (grupo 1).....100

Gráfico I.4. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 1 camada de PEDOT:PSS com tratamento plasmático (grupo 2).100

Gráfico I.5. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 5 camadas de PEDOT:PSS sem tratamento plasmático (grupo 1).101

Gráfico I.6. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 5 camadas de PEDOT:PSS com tratamento plasmático (grupo 2).....101

Gráfico I.7. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 1 camada da mistura PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol sem tratamento plasmático (grupo 1).....102

Gráfico I.8. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 1 camada da mistura PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol com tratamento plasmático (grupo 2).....102

Gráfico I.9. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de elileno glicol sem tratamento plasmático (grupo 1).....	103
Gráfico I.10. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de elileno glicol com tratamento plasmático (grupo 2).....	103
Gráfico I.11. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 1 camada da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol sem tratamento plasmático (grupo 1).....	104
Gráfico I.12.. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 1 camada da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol com tratamento plasmático (grupo 2).....	104
Gráfico I.13. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol sem tratamento plasmático (grupo 1).....	105
Gráfico I.14. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol com tratamento plasmático (grupo 2).....	105
Gráfico II.1. Resultado de TGA da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 1 camada de PEDOT:PSS.....	106
Gráfico II.2. Resultado de TGA da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 1 camada da mistura de PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol.....	106
Gráfico II.3. Resultado de TGA da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 1 camada da mistura de PEDOT:PSS com 5% glicerol.	107

Gráfico II.4. Resultado de TGA da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 5 camadas de PEDOT:PSS.	107
Gráfico II.5. Resultado de TGA da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 5 camadas da mistura de PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol.	108
Gráfico II.6. Resultado de TGA da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 5 camadas da mistura de PEDOT:PSS com 5% de glicerol.	108
Gráfico III.1. Espectro EDS de PA 6.6 tratado com plasma DBD revestido com 5 camadas de PEDOT: PSS.....	109

Lista de abreviaturas

A	Ampere
ATR	Attenuated Total Reflectance - Refletância Total Atenuada
DBD	Dupla Barreira Dielétrica
C	Carga elétrica - Coulomb
CE	Contra Elétrodo - Elétrodo Auxiliar de Platina
CNT	Carbon NanoTubes - Nanotubos de carbono
CVD	Chemical Vapor Deposition - Deposição por Vapor Químico
DMA	Dynamical Mechanical Analysis - Análise Mecânico-Dinâmica
DRX	Difração de Raio-X
DSC	Differential Scanning Calorimetry - Calorimetria Exploratória Diferencial
e	Espessura do Material
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy - Espectroscopia de Energia Dispersiva
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ETG	Etilenoglicol
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
G1	Grupo 1
G2	Grupo 2
GLI	Glicerol
GPa	Gigapascal
Hz	Hertz
I	Corrente
kHz	Quilohertz
kV	Quilovolt
kW	Quilowatt
kΩ	kiloohm
l	Largura da Amostra
L	Comprimento da Amostra
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mV h ⁻¹	Milivolt por hora
mV s ⁻¹	Milivolt por centímetro

N	Número de Passagens
OCP	Open Circuit Potencial - Potencial de Circuito Aberto
OCVD	Oxidative Chemical Vapor Deposition - Deposição Oxidativa de Vapor Químico
P	Potência
PA	Poliacetileno
PA 6.6	Poliamida 6.6
PANI	Polianilina
PEDOT	Poli (3,4- Etilenodioxitiofeno)
PEDOT:PSS	Poli (3,4- Etilenodioxitiofeno):Poli (Sulfonato de Estireno)
PHT	Poli-(1,6-heptadieno)
PITN	Poli-iso-tianafeno
P.M.T (%)	Perda de Massa Total
PPP	Poli-p-fenileno
PPS	Sulfeto de Poli-p-fenileno
PPV	(Poli-p-fenileno)-vinileno
PPY	Polipirrola
PQ	Poliquinolina
PSS	Poli (Sulfonato de Estireno)
P.T.D (°C)	Pico da Temperatura (°C) em Relação à Perda de Massa (Derivada)
PTP	Politiofeno
PTSA	Ácido p-toluenossulfônico
PVA	Poli (álcool vinílico)
Q	Calor
R	Resistência Elétrica
R(%)	Resíduo
S/cm	Siemens/centímetro
SCE	Saturated Calomel Electrode - Elétrodo de Calomelano Saturado - Elétrodo de Referência
t	Tempo
TEM	Transmission Electrode Microscopy - Microscopia Eletrônica de Varredura Transversal
T.D (°C)	Temperatura de Início da Degradação

TGA	Termogravimetria
Tg	Transição Vítrea
UV	Ultravioleta
v	Velocidade
V	Volt
VC	Voltametria Cíclica
Vis	Visível
VPP	Fase de vapor
W	Trabalho Elétrico
w	Watt
WE	Working Electrode - Eléctrodo de Trabalho
Z	Impedância eléctrica
Z1	Região 1
Z2	Região 2
1C	1 camada
5C	5 camadas
Ωm	ohm metro
ρ	Resistividade Elétrica do Material

1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento do Trabalho

Globalmente, o setor têxtil técnico está passando por um rápido crescimento e, ao longo dos últimos anos, o mercado têxtil técnico mundial avançou ainda mais em um mercado global de produtos de consumo. Essa mudança está redefinindo e acelerando padrões do comércio mundial em todos os níveis da cadeia de valor elevado. O desenvolvimento de tecidos técnicos é a consequência da fusão do conhecimento científico e técnico fundamental, pois há uma busca por tecidos de alto desempenho em uma gama diversificada de aplicações em diferentes setores (Jalal Uddin, 2010). Em um cenário de crescente qualidade de vida dos cidadãos, com o consequente aumento do nível de satisfação e exigência a que a evolução tecnológica está associada, é imprescindível procurar inovar e maximizar as potencialidades dos diversos materiais têxteis, dotando-os de características diferenciadoras que complementem as suas propriedades usuais (FERREIRA et al., 2014). Dessa forma, é necessária a busca pela qualidade de vida através do vestuário, que é nossa segunda pele. Esse fato motiva a comunidade científica a investigar soluções tecnológicas para os materiais têxteis para atender tais necessidades. Essa investigação vem ao encontro dos anseios da comunidade científica, pois seu objetivo é o desenvolvimento de tecido de poliamida 6.6 para ter função de autoaquecimento resistivo por meio do revestimento com o polímero condutor poli (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) dopado com poli (sulfonato de estireno) (PSS) e também a caracterização desses revestimentos.

Os polímeros condutores, ou conjugados, são formados por uma cadeia principal contendo ligações simples e duplas alternadas. Enquanto que uma ligação sigma, σ é forte e contém mais elétrons localizados, a ligação π é mais fraca e contém elétrons menos localizados. Isso significa que os elétrons π podem exibir maior mobilidade quando comparados com elétrons σ pelo fato de a conjugação resultar na formação de um orbital estendido. No entanto, para que a condução possa existir, é necessário que elétrons sejam removidos (oxidação) ou adicionados (redução). Esse processo é chamado dopagem, em analogia aos semicondutores. Em um polímero condutor que foi dopado por oxidação, cada elétron pode mover para uma vacância, deixando atrás de si

uma nova vacância que poderá ser ocupada por elétrons mais próximos, desse modo, o movimento de elétrons e/ou vacância em longas distâncias dá origem à condução elétrica nos polímeros conjugados que, em seu estado dopado ou condutor, são mais comumente conhecidos como polímeros condutores (MEDEIROS, et al. 2012). Em 1977, os pesquisadores Hideki de Shirakawa, Alan J. Heeger e Alan G. de MacDiarmid desenvolveram o primeiro polímero condutor o poli (acetileno) que foi reconhecido cientificamente, pois no ano de 2000 receberam o Prêmio Nobel de Química por essa descoberta. Polímeros condutores são polímeros orgânicos que conduzem eletricidade. Tais compostos podem ter condutividade metálica ou podem ser semicondutores. Polipirrola, politiofeno e polianilina são exemplos comuns de polímeros condutores conforme Figura 1.1 (Das and Prusty, 2012).

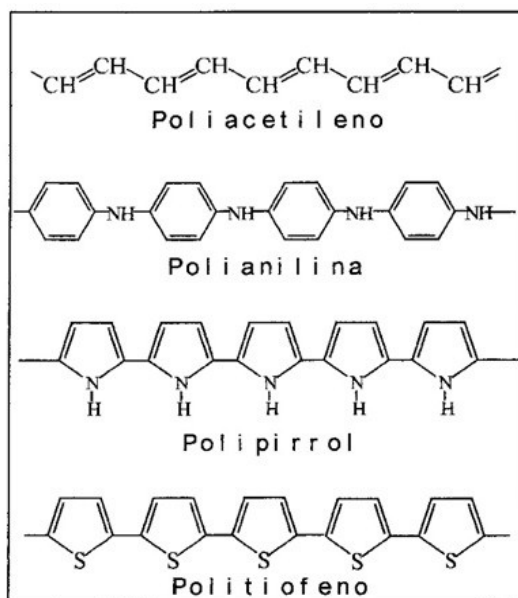


Figura 1.1 Estrutura química dos polímeros condutores mais pesquisados (Maia et al., 2000).

Modificação de têxteis revestidos com polímeros condutores é uma abordagem interessante e permite novas funcionalidades. Polímeros condutores, utilizados para preencher ou revestir fibras têxteis, mostram propriedades elétricas, devido às suas conjugações e estruturas da cadeia de ligação dupla, que derivam tanto da sua condução como da não condução. No entanto, não são solúveis, devido às suas fortes interações

intermoleculares e possuem alta qualidade para realização de misturas com polímeros convencionais por meio de mistura por fusão (Zilberman et al., 1998; Ikkala et al., 1995; Hosier et al., 2001; Rannou e Nechtschein, 1998; Yang et al., 1998; Zilberman et al., 1997). Entre a ampla gama de polímeros condutores desenvolvidos, o poli 3,4-etilenodioxitiofeno ou PEDOT ilustrado na Figura 1.2, também conhecido sob o nome comercial Baytron® ou Clevios, é um dos mais promissores (Groenendaal et al., 2000; Kirchmeyer e Reuter, 2005). Em 1988, a Bayer AG na Alemanha sintetizou o polímero condutor PEDOT e obteve resultado de condutividade na faixa de 300 S/cm (Groenendaal et al., 2000; Jonas e Schrader, 1991). Esse resultado de condutividade é um dos fatores determinantes para a escolha do polímero condutor PEDOT nesta pesquisa envolvendo têxteis.

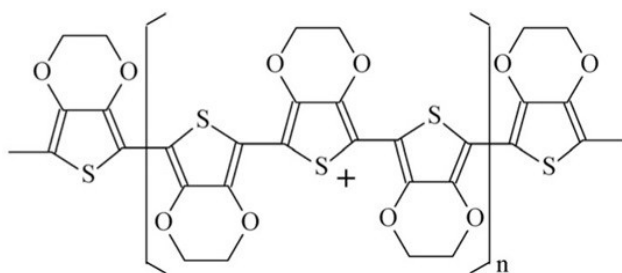


Figura 1.2 Estrutura química do poli- (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) (Knittel et al., 2009).

O PEDOT é um ótimo polímero condutor de carga positiva, porém possui solubilidade fraca, dessa forma, adiciona-se o poli (sulfonato de estireno) (PSS) que possui carga negativa para formar um copolímero solúvel (sal macromolecular). É possível visualizar a estrutura química do PEDOT:PSS na Figura 1.3.

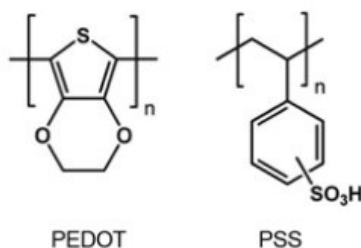


Figura 1.3 Estrutura química do PEDOT:PSS (Irwin et al., 2011).

1.2. Objetivos e Motivação Geral

O objetivo principal do trabalho foi desenvolver um tecido de poliamida 6.6 condutor com funcionalidade de autoaquecimento resistivo, por meio do revestimento com PEDOT:PSS. Para o desenvolvimento deste objetivo primário foram identificados os seguintes objetivos específicos:

1. Preparar o tecido de poliamida 6.6 por meio de tratamento plasmático;
2. Revestir os tecidos de poliamida 6.6 com poli (3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli (sulfonato de estireno) (PEDOT: PSS);
3. Otimizar os revestimentos em função da concentração de poli (3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli (sulfonato de estireno) (PEDOT: PSS), da temperatura e do tempo de processo de revestimento;
4. Analisar a influência das concentrações de glicerol e etilenoglicol na condutividade do poli (3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli (sulfonato de estireno) (PEDOT: PSS);
5. Caracterizar o polímero condutor poli (3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli (sulfonato de estireno) (PEDOT: PSS), por meio de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria/TGA, análise mecânico-dinâmica (DMA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raio-x (XRD);
6. Analisar a condução elétrica dos tecidos de poliamida 6.6 revestidos com PEDOT:PSS, por meio de análise eletroquímica: Potência de Circuito Aberto (OCP), Espectroscopia de Impedância (EIS) e Voltametria cíclica (VC);
7. Analisar e comparar as propriedades de condutividade elétrica dos tecidos revestidos com o polímero condutor PEDOT:PSS;
8. Analisar as propriedades de autoaquecimento dos tecidos revestidos com o polímero condutor PEDOT:PSS por meio de uma Câmera Térmica (Efeito Joule).

O desenvolvimento de tecido condutor, com funcionalidade de autoaquecimento resistivo, será de grande relevância para o setor dos têxteis para vestuário e o setor de têxteis técnicos. Atualmente utilizam-se vestuários pesados para manter a temperatura corporal em níveis desejados mas, dessa forma, ao mesmo tempo em que se produz o conforto térmico do indivíduo, são deixados de lado outros aspectos do conforto como, por exemplo, o aspecto ergonômico. O tecido que será desenvolvido permitirá a produção de têxteis leves que possam aliar aspectos termofisiológicos, sensoriais, ergonômicos e psicoestéticos, garantindo o conforto total ao indivíduo (Broega, A.C. e Silva, M. E. 2010).

Apesar da promissora aplicação do tecido condutor que será desenvolvido na área do vestuário, é evidente que esse tecido com características de autoaquecimento resistivo poderá ser utilizado em diversos outros setores produtivos. Portanto, acredita-se que este trabalho poderá contribuir imensamente com o setor de têxteis técnicos, com aplicação nas mais diferentes áreas.

2

Estado da arte

2. ESTADO DA ARTE

Neste tópico serão abordados alguns conceitos e definições referentes à cadeia produtiva têxtil, com o intuito de situar a aplicação dos resultados preliminares como uma alternativa aos processos convencionais de acabamento/enobrecimento de têxteis com o objetivo de aplicar funcionalidade de autoaquecimento resistivo por meio do efeito Joule ao tecido de poliamida 6.6.

Para complementar o embasamento teórico do presente trabalho, serão apresentados alguns conceitos em relação a tratamento plasmático, polímero condutor e suas caracterizações: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise mecânico-dinâmica (DMA), termogravimetria/TGA, calorimetria exploratória diferencial/DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV). E, para finalizar, conceitos sobre a análise de condução elétrica por meio de análise eletroquímica: Potência de Circuito Aberto (OCP), Espectroscopia de Impedância (EIS) e Voltametria cíclica (VC).

2.1. Indústria Têxtil

De acordo com Araújo e Castro (1984), a indústria têxtil é composta por uma cadeia ampla, como segue: fiação, malharia ou tecelagem, beneficiamento (pré-tratamento, tingimento, estamparia e acabamento) e confecção. De acordo com a Figura 2.1 a cadeia produtiva têxtil divide-se principalmente nas seguintes etapas:

- Fibra Têxtil é a matéria-prima da cadeia produtiva têxtil.
- Fiação é a etapa de obtenção do fio a partir da matéria-prima (fibras têxteis).
- Tecelagem ou malharia são etapas de obtenção de tecido plano, malha circular ou retilínea, a partir dos fios têxteis.
- Beneficiamento, processo que prepara o substrato (fio ou tecido) têxtil para o tingimento, estamparia e acabamento/enobrecimento.
- E a última etapa é a confecção, que é o setor que possui aplicação diversificada de tecnologias para os produtos têxteis, acrescida de acessórios incorporados nas peças.

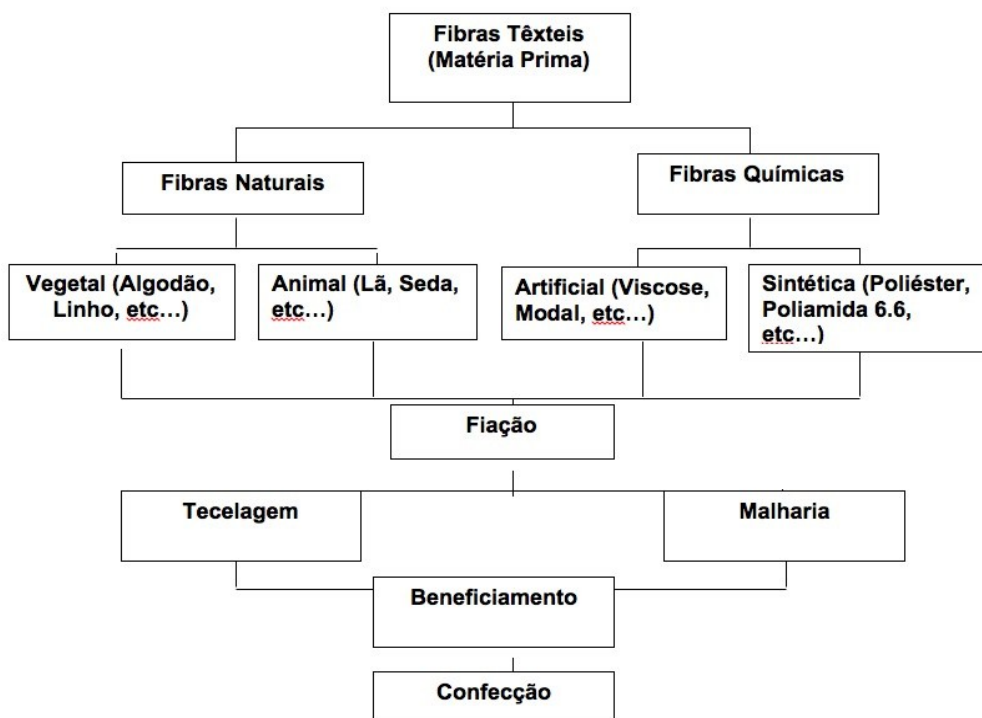


Figura 2.1 Cadeia produtiva têxtil

A pesquisa será dirigida ao beneficiamento, mais precisamente o acabamento/enobrecimento, em que são empregados os produtos químicos para melhorar as características de estética, conforto e funcionalidade do substrato têxtil.

Araújo e Castro (1984) explicam que o beneficiamento têxtil engloba o conjunto de operações a que um tecido é submetido após a sua fabricação, até estar pronto para a confecção. Essas operações podem ser subdivididas da seguinte forma:

- Tratamento prévio ou preparação: conjunto de operações necessárias para preparar o material para o tingimento.
- Tingimento: Operação de coloração uniforme do material têxtil.
- Estamparia: Consiste na aplicação de um desenho colorido no material têxtil.
- Acabamento: Operações efetuadas sobre o tecido tinto e/ou estampado, de forma a torná-lo mais adequado ao uso.

Ribeiro (1984) diz que beneficiar/enobrecer é conferir ao artigo têxtil: cor, visual, toque, caimento, enfim, “vida”. A pesquisa será dirigida à etapa de acabamento, na qual será utilizado polímero condutor PEDOT:PSS com diversas concentrações de misturas com

glicerol e etilenoglicol para revestir o tecido plano de poliamida 6.6 para aplicar funcionalidade de autoaquecimento resistivo ao substrato têxtil.

O setor de enobrecimento, beneficiamento ou, simplesmente, acabamento de uma indústria têxtil é caracterizado por processos físicos e, principalmente, químicos, aplicados aos materiais têxteis na forma de fibra, fio, tecido ou peça confeccionada, em que o emprego de água e inúmeros produtos químicos geram efeitos de limpeza, branqueamento, coloração, modificação de toque e funcionalidade diversas ao material têxtil (Araujo e Castro, 1984).

O acabamento final é o último beneficiamento recebido pelo material têxtil antes de seguir para o mercado consumidor ou para as confecções (Andrade Filho, J. F. e Santos, L. F., 1987).

O setor de acabamento possui várias alternativas/possibilidades para o desenvolvimento de produtos têxteis inovadores e tecnológicos. Isso é possível devido aos diversos tratamentos físicos e químicos e a uma ampla gama de possibilidades de criação dentro desse setor.

2.2. Têxteis Funcionais

Os têxteis funcionais definem-se como materiais têxteis ou produtos que são capazes de sentir e interpretar mudanças no ambiente em que se inserem e são capazes de responder apropriadamente. A atividade funcional (sentir - reagir - adaptar) torna esses materiais em sensores e atuadores, não podendo ser confundidos com outros materiais de elevada performance e ou multifuncionalidade, que serão classificados como materiais passivos com propriedades avançadas/específicas/adequadas.

Há muitos materiais têxteis que possuem funcionalidades intrínsecas, como: propriedades anti-microbianas, proteção às radiações UV, anti-fogo, fibras perfumadas, terapêuticas, entre diversas outras propriedades de grande valor acrescentado, incluindo a valorização estética de fibras de poliéster (tipo-seda) que são um mundo de enorme variedade e potencialidades na moda (Filgueiras, A. P. A. 2008; Gacén, J. e Gacén, I., 2003).

A natureza nos oferece uma infinidade de técnicas para construir com fibras para atingir objetivos específicos, e há um enorme potencial para aprender com ela. Compreender as

relações estrutura-função é fundamental no desenvolvimento de produtos têxteis, para obter, por exemplo, um produto adaptável, termo-resistente, super-hidrofóbicas ou auto-cura, cujos exemplos são abundantes na natureza. A necessidade óbvia para a sustentabilidade exige não apenas imitar o design natural, mas também o processo. O campo permanece aberto para a exploração científica contínua. O conceito de estruturação hierárquica para o desenvolvimento de materiais multi-funcionais por meio da otimização em várias escalas é relevante para muitas das estruturas e aplicações têxteis de hoje (Eadie, L. e Ghosh, K. T., 2011).

Os materiais funcionais podem ter origem na fibra têxtil, fios, tecidos de malha, tecido plano e não tecidos.

É possível aplicar, sobre os têxteis, aditivos funcionais no acabamento final.

Várias técnicas são usadas para produzir filmes uniformes em materiais têxteis duravelmente funcionalizados com um mínimo efeito na resistência mecânica, no toque ou na respirabilidade. Os acabamentos são aplicados independentemente do tipo de material têxtil, com baixas concentrações e permitindo diversas combinações (Gulrajani, M. L. e Gupta, D., 2011)

Os aditivos funcionais podem ser microcápsulas e nanopartículas, por exemplo. Nesta pesquisa utilizamos o polímero condutor como agente funcional.

Assim, o acabamento do tecido é feito de uma maneira que proporciona a funcionalidade a esses tecidos de uma forma física e química.

É preciso entender a forma de obtenção de têxteis funcionais para melhor compreensão dessas funcionalidades e sua durabilidade.

No acabamento final, é possível aplicar aditivos funcionais nos têxteis. A incorporação dos aditivos funcionais se dá mediante a aplicação por foulardagem, indução, pulverização ou esgotamento de um banho em um processo descontínuo, tal como se efetua com os processos posteriores ao tingimento, e também por imersão do têxtil no aditivo funcional e posterior secagem para sua fixação (processo realizado neste estudo).

A foulardagem é a prática mais usada, ajustando a pressão adequada e a velocidade dos rolos de impregnação, seguindo-se os tratamentos térmicos de secagem e fixação (Ventura, S. et al., 2011).

Em resumo, o objetivo de aplicar funcionalidade aos têxteis é para melhorar as funções básicas dos têxteis e acrescentar/incorporar novas funções. Dessa forma, pode-se integrar novas fibras/fios, adicionar novos acabamentos (funcionalização), incorporar dispositivos eletrônicos e fabricar dispositivos eletrônicos integrados aos têxteis.

Têxteis funcionais podem ser definidos como produtos capazes de detectar, reagir e se adaptar às condições do ambiente ou estímulos de várias origens. Os estímulos, bem como a resposta, podem ser de origem elétrica, térmica, química, magnética ou outras. O nível de funcionalidade pode ser classificado em três subgrupos:

- têxteis funcionais passivos, que são somente sensores;
- têxteis funcionais ativos, que sentem os estímulos do ambiente e reagem atuando com uma determinada função;
- têxteis funcionais adaptativos, que sentem, reagem e adaptam o seu comportamento às circunstâncias do ambiente.

Esta pesquisa optou por desenvolver um têxtil funcional ativo, por meio de revestimento do tecido de poliamida 6.6 com o polímero condutor PEDOT:PSS. Houve o desenvolvimento de um material com propriedades de condução térmica por meio de condução elétrica que se denomina efeito Joule.

2.3. Poliamida 6.6

De acordo com Araújo e Castro (1984), os materiais têxteis (fibras têxteis) podem ter várias origens e esse é o critério usado para sua classificação. Os materiais têxteis podem ter origem natural (vegetal e animal) e química (artificial e sintética).

Fibra têxtil é um termo geral que designa um corpo flexível, cilíndrico, pequeno, de reduzida seção transversal e elevada razão entre o comprimento e o diâmetro, em no mínimo cem vezes. As fibras industriais, naturais e sintéticas representam uma vasta proporção do total de polímeros consumidos no mundo, pois, na medida em que se aumenta a população, crescem paralelamente as necessidades básicas de alimentação, vestuário e habitação (Mano, E. B. e Mendes, L.C., 2010; Corboman, B. P., 1983; Moraes, C. M., 2010).

A pesquisa será desenvolvida com fibra têxtil de origem química (sintética) mais precisamente a poliamida 6.6 na forma de tecido plano.

O benzeno é a matéria-prima básica das poliamidas 6 e 6.6. Dentro das poliamidas existentes, essas são as mais utilizadas no ramo têxtil.

A poliamida 6 é um polímero de condensação obtido através da polimerização da Azepan-2-ona. O número 6 é oriundo do número de carbonos do monômero, pois, a Azepan-2-ona, quando diluída em água, irá gerar o ácido 6-aminoexanóico. A poliamida 6.6 é um copolímero de condensação obtido através da polimerização do “sal nylon”. O sal é obtido através da mistura estequiométrica dos monômeros hexanodióico e 1,6 diaminoexano. O número 6.6 é oriundo do número de carbonos dos dois monômeros. Resumindo, a poliamida 6.6 é obtida por síntese a partir da policondensação de um ácido (ácido adípico) e de uma diamina (hexometileno diamina), conforme ilustrado na Figura 2.2.

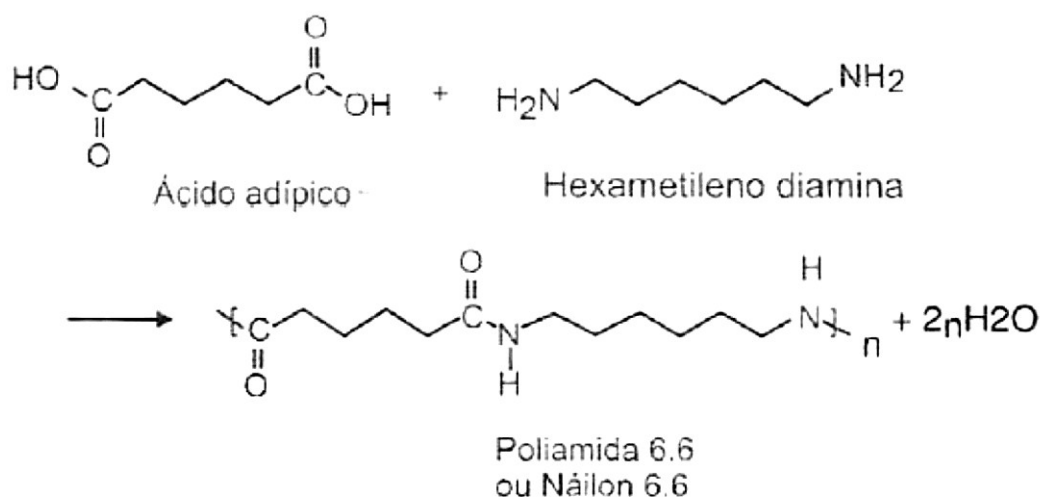


Figura 2.2 Estrutura Química da Poliamida 6.6.

É uma fibra química de polímero sintético, também conhecida pelo seu nome comercial "Nylon"; foi a primeira a ser produzida industrialmente e é considerada uma das mais nobres das fibras sintéticas. A poliamida, entre outras características, apresenta uma elevada resistência mecânica, o que a torna adequada à fabricação de dispositivos de segurança (paraquedas, cintos de segurança para veículos, dentre outros), além disso, as fibras de poliamida são usadas em um grande número de aplicações tais como: na fabricação da roupa, de forramentos de tapetes, cordas, reforço pneumático, dentre outras (Guillen, 1987; Reimschuessel, 1989; Stevens, 1999).

2.4. Tratamento Plasmático

A matéria pode ser encontrada em três estados: sólido, líquido e gasoso, sendo que, neste último, as moléculas possuem forças intermoleculares mais fracas, sem que percam as propriedades intrínsecas à sua estrutura molecular (Carneiro et al., 2005). O plasma é uma mistura de elétrons, partículas carregadas negativamente e positivamente, átomos e moléculas neutras. O plasma é considerado como sendo um estado mais ativado que o sólido, líquido ou o gás. O Plasma é uma mistura de fótons (UV, Vis e IV), elétrons, partículas carregadas negativamente e positivamente, radicais, átomos e moléculas neutras (Roth, 1995).

Dessa forma, o estado plasmático é frequentemente apelidado de quarto estado da matéria. Na Figura 2.3 é possível visualizar a representação esquemática do estado plasmático:

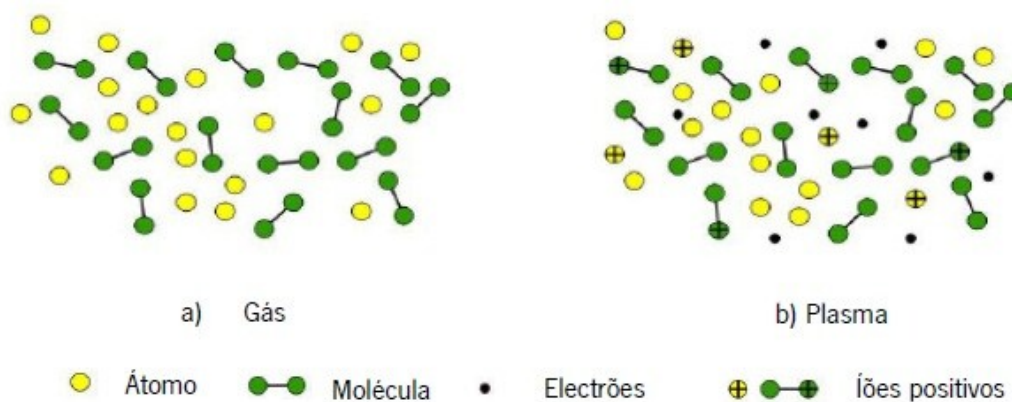


Figura 2.3 Representação Esquemática do Estado Plasmático: a) gás: composto de átomos e moléculas, b) plasma: gás ionizado com elétrons e partículas carregadas (Oliveira et al., 2010).

O interesse despertado pela aplicação da descarga plasmática ou outras fontes de energia para a modificação da superfície dos materiais têxteis, a fim de lhes conferir novas propriedades, é muito grande, e são numerosos os trabalhos, tanto científicos como de aplicação industrial (Sánchez, 2004).

A descarga plasmática de Dupla Barreira Dielétrica (DBD) surge como uma inovação tecnológica, apresentando diversas vantagens que proporcionam modificações no

substrato têxtil, capazes de promover qualidade, diminuir custos de processo e aumentar os níveis de sustentabilidade energética e ambiental. Diversos estudos e aplicações industriais já foram relatados na literatura, e a cada dia novas oportunidades surgem através da aplicação dessa tecnologia (Oliveira et al., 2010).

O pré-tratamento e acabamentos de materiais têxteis por meio da tecnologia de plasma frio tornam-se cada vez mais populares como uma técnica de modificação superficial, podendo oferecer numerosas vantagens sobre os processos químicos convencionais. Através da descarga plasmática, a modificação superficial é realizada sem o uso da água e de produtos químicos, tendo por resultado um processo mais econômico e mais ecológico (Shishoo, 2007).

A descarga plasmática DBD é um plasma frio de baixa frequência gerado por uma descarga elétrica em ar nas condições atmosféricas normais, a uma voltagem de 10kv e com uma frequência de 40 kHz, num condensador formado por dois eletrodos separados por um espaço muito pequeno, onde o material têxtil seco se movimenta de forma contínua e a velocidade controlada (Oliveira et al., 2010).

A descarga plasmática sobre o materiais têxteis é uma operação que decorre em meio seco, permitindo, assim, racionalizar água, energia e produtos químicos que se gastam em grandes quantidades na indústria têxtil. Esta experiência cumpre, deste modo, os requisitos das novas demandas mundiais impostas por motivos ambientais (Carneiro et al., 2001).

O aumento da hidrofiliabilidade de substratos têxteis é relatado em diversos estudos em diferentes tipos de fibras, como por exemplo: poliamida 6 (Dumitrakus et al., 2006), poliamida 6.6 (Yip, 2002; Leroux, 2009).

Por essa razão, este estudo procurou realizar o tratamento plasmático no tecido poliamida 6.6 antes da realização do revestimento com o polímero condutor com o objetivo de melhorar a absorção e, conseqüentemente, melhorar a condutividade elétrica do tecido de poliamida 6.6 revestido com PEDOT:PSS.

2.5. Polímeros Condutores

Sabe-se que os polímeros orgânicos, em geral, são isolantes elétricos, porém, os polímeros condutores comportam-se de forma exatamente oposta, sendo capazes de deslocar um fluxo de elétrons de forma ordenada ao longo de sua estrutura, que resulta na condução elétrica. Esses polímeros podem combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, óptico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos. Esta característica faz com que estes materiais se enquadrem na categoria dos chamados “metais sintéticos” (Rezende et al., 2000; Mattoso, 1996).

Os polímeros condutores, ou conjugados, são formados por uma cadeia principal contendo ligações simples e duplas alternadas, ou conjugação. Enquanto que uma ligação simples (ou ligação sigma, σ) é forte e contém mais elétrons localizados, a ligação π é mais fraca e contém elétrons menos localizados. Isso significa que os elétrons π podem exibir maior mobilidade quando comparados com elétrons σ pelo fato de a conjugação resultar na formação de um orbital estendido. Em consequência dessa estrutura imagina-se, portanto, que esses polímeros sejam condutores. No entanto, para que a condução possa existir, é necessário que elétrons sejam removidos (ou adicionados) por meio de processos de dopagem, em analogia aos semicondutores (ou adicionados) e consequente formação de vacâncias. Se um segundo elétron se move para a vacância, deixa atrás de si uma nova vacância que poderá ser ocupada por elétrons mais próximos; desse modo, o movimento de elétrons e/ou vacância em longas distâncias dá origem à condução elétrica nos polímeros conjugados que, em seu estado dopado ou condutor, são mais comumente conhecidos como polímeros condutores (Medeiros et al., 2012).

A descoberta do polímero condutor foi conseguida com a modificação do poli (trans-acetileno) com iodo, o filme produzido teve sua condutividade aumentada em cerca de sete ordens de magnitude. Esse trabalho resultou num artigo publicado em 1977 que foi considerado o marco inicial dos polímeros condutores. O reconhecimento final pelo trabalho desse grupo, por parte da comunidade científica internacional, culminou com a concessão do Prêmio Nobel de Química em 2000 a Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger e Hideki Shirakawa. Desde então, muitos pesquisadores em todo o mundo

ingressaram no estudo de polímeros condutores, descobrindo novos polímeros ou modificando outros já conhecidos. Como resultado dessa maratona científica, os polímeros, que antes eram vistos apenas como materiais isolantes, passaram a concorrer com materiais condutores em inúmeras aplicações (Medeiros et al., 2012).

Os polímeros condutores elétricos intrínsecos têm despertado grande interesse científico e tecnológico nos últimos anos, devido às inúmeras possibilidades fornecidas pela combinação da resistência mecânica e processabilidade dos polímeros convencionais, com o comportamento elétrico e ótico característico de metais e semicondutores. Esta nova classe de polímeros apresenta propriedades físicas únicas (Dekker, 1986). Destaca-se a condutividade elétrica, eletrocromismo, eletroluminescência, fotocondução e a seletividade à permeabilidade de gases (Mattozo et al., 1994).

Na Figura 2.4 é possível visualizar os principais polímeros intrinsecamente condutores que possuem maior número de investigações científicas.

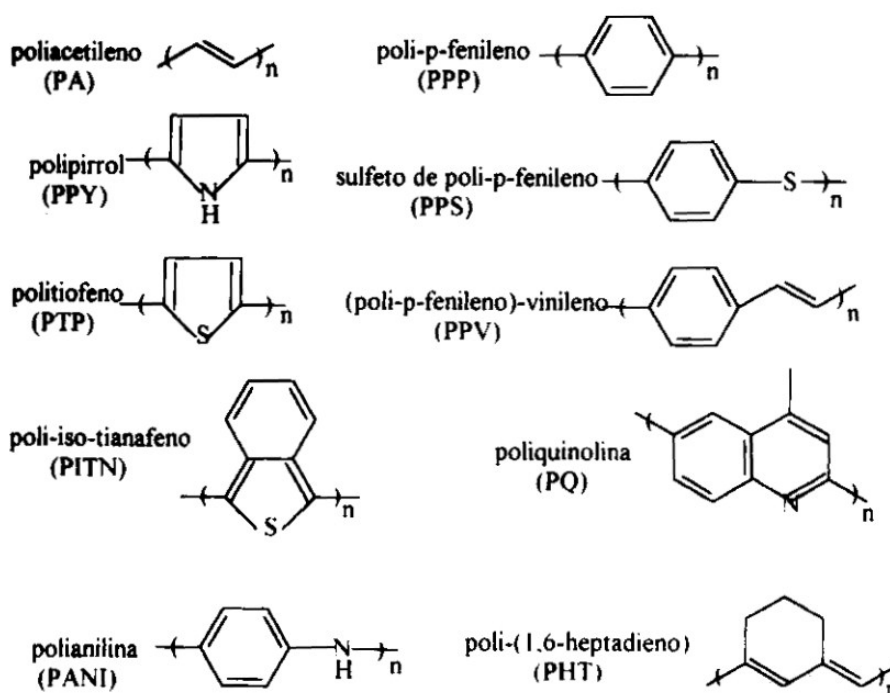


Figura 2.4 Estrutura Química dos Principais Monômeros Intrinsecamente Condutores (Murray, 1992).

2.6. Efeito Joule

Quando um condutor é aquecido ao ser percorrido por uma corrente elétrica, ocorre a transformação de energia elétrica em energia térmica. Esse fenômeno é conhecido como Efeito Joule, em homenagem ao Físico Britânico James Prescott Joule (1818-1889).

Esse fenômeno ocorre devido ao encontro dos elétrons da corrente elétrica com as partículas do condutor. Os elétrons sofrem colisões com átomos do condutor, parte da energia cinética (energia de movimento) do elétron é transferida para o átomo aumentando seu estado de agitação e, conseqüentemente, sua temperatura. Assim, a energia elétrica é transformada em energia térmica (calor).

O efeito Joule pode ser expressado por:

$$Q = I^2 \times R \times t \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde:

Q é o calor gerado por uma corrente constante percorrendo uma determinada resistência elétrica por determinado tempo.

I é a corrente elétrica que percorre o condutor com determinada resistência R.

R é a resistência elétrica do condutor.

t é a duração ou espaço de tempo em que a corrente elétrica percorreu o condutor.

Termodinâmica: Quando uma corrente elétrica atravessa um material condutor, há produção de calor. Essa produção de calor é devida ao trabalho realizado para transportar as cargas através do material em determinado tempo.

Unidade Joule: A lei de Joule está relacionada com a definição de Joule onde:

Um Joule é o trabalho realizado para transportar um coulomb (unidade de medida da carga elétrica) de um ponto para outro, estando os dois pontos a uma diferença de potencial de um volt (unidade de medida da diferença de potencial).

O trabalho é dado por:

$$W = C \times V \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde:

W é o trabalho elétrico (em Joule).

C é a carga (em coulomb).

V é a diferença de potencial (em volt).

Teoria cinética: A nível molecular o aquecimento acontece por causa da colisão dos elétrons com os átomos do condutor, em que o momento é transferido ao átomo, aumentando a sua energia cinética.

Podemos dizer, portanto, que, quando o elétron colide com os átomos, faz com que os núcleos vibrem com maior intensidade. Essa colisão aumenta a energia cinética dos átomos, por consequência aumenta sua temperatura.

Lei de Joule: quando passa uma corrente elétrica num condutor, a energia elétrica é transformada em energia calorífica.

Essa pesquisa utilizou esse efeito Joule, por meio de revestimento do tecido poliamida 6.6 com o polímero condutor PEDOT:PSS para aplicar funcionalidade de autoaquecimento resistivo em têxteis.

2.7. Aplicação do PEDOT:PSS na Área Têxtil

De acordo com Shacklette et al. (1993), os principais requisitos de um polímero condutor são o de poder ser facilmente dispersos em polímeros de matriz termoplástica e possuir uma estabilidade térmica suficiente para resistir a fusão (Shacklette et al., 1993).

A pesquisa dos autores Opwis et al. (2012) vem ao encontro com a nossa pesquisa, pois desenvolveram estratégias para depositar polímeros condutores por polimerização oxidativa diretamente na superfície do tecido de poliéster utilizando o PEDOT dopado com PSS e PTSA. Os autores conseguiram obter uma resistência da superfície até 10 Ω/sq e temperaturas até 170 °C com uma tensão de 24 V (Opwis et al., 2012). Além disso, a temperatura desejada é facilmente ajustável pela carga absoluta e a tensão aplicada. Esse tipo de tecnologia pode ser utilizado para o desenvolvimento de elementos têxteis de aquecimento de alto desempenho podendo ser aplicado, por exemplo, em tapetes, cobertores elétricos ou aquecedores de assento automotivo.

Daoud et al. (2005) revestiram o tecido misto de poliamida 83% e elastano 17% com o polímero condutor PEDOT:PSS pelo método de imersão, com o objetivo de estudar o

comportamento dessa amostra revestida como sensores de umidade e de temperatura por meio de aplicação de condução elétrica sobre a amostra de poliamida revestida com PEDOT:PSS.

Em outra pesquisa similar, desenvolveram tecidos têxteis com elevada condutividade elétrica, que podem ser transformados em elementos de aquecimento flexíveis (Knittel e Schollmeyer, 2009). Os autores revestiram tecidos têxteis com camadas finas por meio de impregnação com o polímero condutor PEDOT obtido por polimerização oxidativa.

Outros autores utilizaram diferentes compostos químicos para aumentar a condutividade elétrica do PEDOT:PSS. Akerfeldt et al. (2013) revestiram o PEDOT:PSS utilizando o etilenoglicol no tecido de poliéster com a finalidade de aumentar a condução elétrica do tecido. As formulações foram projetadas para ter viscosidades semelhantes e para a aplicação do revestimento no tecido foi utilizado um método de revestimento direto. A concentração de PEDOT:PSS nos revestimentos acabados variou de 0,7 a 6,2% do peso, a deposição do revestimento foi entre 19 e 155 g/m² e o procedimento de secagem ficou entre 4 horas (20 °C) e 10 minutos (150 °C). A resistividade superficial foi medida com uma sonda em anel e a morfologia da superfície foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O aumento na concentração do PEDOT:PSS teve um efeito relevante, diminuindo a resistividade de 5 ordens de magnitude. A diminuição mais acentuada ocorreu entre 1 e 3% em peso de PEDOT:PSS, indicando o limiar de percolação elétrica do polímero.

Outra investigação similar foi realizada por Zhou et al. (2016), pois investigaram o desempenho térmico e mecânico de microfibras misturadas com PEDOT:PSS e etilenoglicol por meio de condução elétrica. Os investigadores produziram, por meio de fiação a úmido, as microfibras e suas respectivas misturas com PEDOT:PSS e o etilenoglicol. O objetivo desta pesquisa é similar à pesquisa desses autores, porque investigaram a influência do etilenoglicol na condutividade do PEDOT:PSS na condutividade elétrica e térmica. Zhou et al. (2016), descobriram que as microfibras desenvolvidas em mistura PEDOT:PSS possuem alta densidade de corrente que é comparável com fibras de nanotubos de carbono, tornando-os candidatos promissores para o uso como interconexões em circuitos. Essas fibras também podem ser usadas como elementos de aquecimento em têxteis usáveis porque permitem um aquecimento rápido a baixas tensões de operação e apresentam uma excelente repetibilidade de

aquecimento. Em resumo, os resultados desses autores fornecem informações do potencial dessas fibras misturadas com PEDOT:PSS e etilenoglicol e podem ser implementadas nos têxteis com função de autoaquecimento e em sistemas microeletromecânicos que precisam de atuadores.

Seyedin et al. (2015) utilizaram a técnica utilizada acima, que é a fiação a úmido utilizando o poliuretano e o PEDOT:PSS. Esse fio misto foi tecido em forma de malha como o objetivo de aplicação como joelheira para reabilitação após uma lesão por meio de condução elétrica e contração da área com lesão. Os resultados obtidos foram que a malha respondeu bem à magnitude das deformações de flexão, demonstrando o potencial para aplicações de detecção de tensão remota. A viabilidade de uma malha com sensor que utiliza fio misto de polímero condutor com poliuretano, foi demonstrada em um protótipo (joelheira) com aplicação no local para reabilitação após a lesão.

Em outro trabalho, o polímero condutor PEDOT:PSS foi revestido com o etilenoglicol em poliuretano (elastano) para obter uma condutividade elétrica mais elevada. Foram investigadas diferentes formulações de revestimento considerando a quantidade do revestimento aplicado e as condições de secagem, (Akerfeldt et al., 2013b). Os tecidos revestidos foram avaliados quanto à resistência ao rasgo, rigidez de flexão, resistividade superficial e à abrasão. A mais alta proporção de etilenoglicol no PEDOT:PSS mostrou a mais baixa resistência superficial. Essa composição resultou em amostras mais suaves e com maior resistência ao rasgo. Todos os revestimentos mostraram uma adequada resistência à abrasão. A resistência da superfície à abrasão aumentou gradualmente, com exceção dos revestimentos que tinham sido submetidos a um processo de secagem mais rápida, que mostraram um aumento da resistência mais repentino.

Tsukada et al. (2012) apresentaram um compósito de PEDOT:PSS reforçado com fibras de seda natural de Bombyx Mori para utilizar como eletrodo na biomedicina. O PEDOT:PSS foi eletroquimicamente depositado no fio de seda em presença de glicerol para formar um material compósito condutor mecanicamente forte tanto em condições secas como molhadas. O glicerol foi adicionado para aumentar a condutância e a resistência em meio aquoso, sendo essas propriedades vantajosas para os eletrodos biomédicos.

Outra forma descrita na literatura para aumentar a condutividade elétrica do polímero condutor PEDOT:PSS e torná-lo também favorável para a deposição de camadas

múltiplas sobre substratos convencionais e elásticos, foi a utilização do Zonyl (tensoativo) como aditivo (Vosgueritchian et al., 2012). Foram obtidas películas altamente condutoras e transparentes permitindo a otimização da condução elétrica do PEDOT:PSS revestido em têxteis.

Saenz-Cogollo et al. (2016) apresentaram o desenvolvimento de um tapete de mapeamento da pressão do contato dos pés com o solo, com base em um único sensor têxtil, e destina-se a ser utilizado em ambientes domésticos para monitorar a condição física de pessoas com mobilidade reduzida. O sensor é fabricado com fios revestidos de prata bordados em um tecido leve de algodão e criando elementos resistivos sensíveis à pressão por estampagem com o polímero condutor (PEDOT: PSS). A funcionalidade do dispositivo foi demonstrada comparando seu desempenho com uma plataforma de pressão comercial considerada o padrão para avaliação biomecânica de pacientes; uma validação preliminar para medição de parâmetros de pressão foi realizada com sucesso. Os resultados dessa pesquisa indicam que é possível utilizar essa tecnologia para a obtenção de estimativas estáveis e consistentes de pressões ou distribuição da força.

A pesquisa de Diyaf et al. (2014) estudou a produção de superfícies condutoras sobre tecidos de poliéster, utilizando dois tipos de polímeros condutores disponíveis comercialmente (polianilina e o PEDOT:PSS) aos quais foi adicionada por evaporação uma película fina de alumínio de 100 nm para poder tornar o tecido um substrato condutor para células solares de película fina inorgânica. O polímero condutor PEDOT:PSS apresentou melhor estabilidade térmica em comparação à polianilina. De acordo com testes de longa duração, as amostras revestidas com PEDOT:PSS apresentaram melhoria na condutividade ao longo de três dias, enquanto que a polianilina mostrou o efeito contrário. Em acordo com esses resultados, o PEDOT:PSS mostrou um aumento da condutividade com o aumento do tempo de revestimento no tecido de poliéster.

Os pesquisadores Irwin et al. (2011) revestiram um fio de seda com PEDOT:PSS em uma solução de etilenoglicol pelo método de imersão para demonstrar a viabilidade de condução elétrica de materiais não metálicos. Foram avaliadas as alterações no módulo de Young, a tensão de cedência, a ductilidade, a temperatura de transição vítrea, e a resistividade/condutividade, em comparação com as fibras não tratadas de seda e

revestidas com prata. As fibras condutoras fabricadas neste estudo também foram aplicadas com sucesso como circuitos flexíveis em substratos têxteis.

Os autores Bashir et al. (2012b) realizaram o estudo da técnica de revestimento de fios têxteis por meio da deposição oxidativa de vapor químico (OCVD). A técnica de revestimento do PEDOT no fio de poliéster foi realizada na presença de cloreto de ferro (FeCl_3) como oxidante. Analisaram a variação da condutividade do revestimento de PEDOT nos fios e as propriedades de geração de calor durante o fluxo de corrente através de fios revestidos por longo período de tempo. Análise de termogravimetria foi realizada para investigar as propriedades térmicas e a quantidade de revestimento em cada fio estudado para efeito de comparação. O efeito do revestimento do PEDOT com o cloreto de ferro (FeCl_3) sobre as propriedades mecânicas dos fios revestidos foi avaliada por meio de testes de tração. O fio de poliéster revestido com PEDOT apresentou boa condutividade e pode ser usado em roupas inteligentes para aplicações médicas e militares. Os mesmos autores em outra pesquisa desenvolveram um fio de viscose com propriedades condutoras utilizando revestimento de PEDOT depositado por polimerização em fase de vapor (VPP) (Bashir et al., 2012a). Na continuação desse trabalho, em 2013, os autores investigaram diferentes parâmetros no pré-tratamento do fio de viscose tais como: tratamento de superfície de fio têxtil com solventes orgânicos, secagem dos fios enriquecidos com oxidantes a diferentes temperaturas e tempos. A conclusão desse trabalho foi que esse tipo de revestimento pode ser utilizado para melhorar as propriedades dos fios condutores, mas também para otimizar o processo de deposição por vapor químico (CVD) na produção de fios têxteis condutores revestidos com diferentes polímeros condutores (Bashir et al., 2013). Em outra pesquisa revestiram o poliéster e o politetrafluoroetileno com a mesma técnica de CVD. A polimerização do PEDOT na superfície e a dimensão do poro foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica. A análise estrutural investigada com o ATR-FTIR revelou que a deposição foi bem sucedida e não danificou as estruturas. As membranas eletroativas de PEDOT revestidas com essa metodologia têm uma possível utilidade em células de combustível, células de combustível enzimáticas e aplicações de filtros de ar anti-estáticos (Bashir et al., (2014b). Outra pesquisa interessante dos mesmos investigadores foi o desenvolvimento de sensores têxteis flexíveis portáteis para avaliação fisiológica e médica sem interferir na rotina diária do

paciente. Os resultados obtidos possibilitam a produção de uma grande quantidade de fios condutores revestidos com PEDOT com resistência mecânica e de fricção aceitáveis (Bashir et al., 2014a).

Miura et al. (2014) desenvolveram multifilamentos condutores com PEDOT:PSS e poli(álcool vinílico) (PVA) utilizando a técnica de fiação por coagulação em metanol frio. Essa investigação possui, de certa forma, similaridade com o objetivo deste trabalho, porém, utilizando um fio têxtil diferente. Os fios multifilamento demonstraram boas propriedades mecânicas e de condutividade, suficientes para processos têxteis para serem aplicados no desenvolvimento de têxteis eletrônicos

Yamashita et al. (2013) estudaram o desenvolvimento de uma estrutura de elastômero de silicone com PEDOT:PSS utilizando uma camada de eletrólito sólido para ser aplicada na criação de circuitos elétricos através de um tecido eletrônico (e-têxtil) acionado por meio do contato entre trama e o urdume. Esse conceito da disposição de contatos de forma a compor um circuito elétrico numa grande área têxtil foi utilizado também para desenvolver uma matriz condutora produzida por um processo contínuo de bobinagem para ser utilizada como componente de contato elétrico para a indústria têxtil eletrônica (Yamashita et al., 2014a). Uma técnica antiatrito e antiestática foi desenvolvida usando um elastômero como estrutura de contato em têxteis eletrônicos (e-têxteis). Foi revestida uma película sólida de PEDOT:PSS sobre uma estrutura condutora de elastômero de silicone para criar um circuito elétrico incorporado no tecido. O atrito estático foi observado entre os fios da trama e os fios de urdume sem revestimentos de PEDOT:PSS com uma umidade relativa de 80%. Porém, no caso dos fios revestidos com PEDOT:PSS, não ocorreu atrito estático com uma umidade relativa do ar entre 20 e 80% (Yamashita et al., 2014b).

Odhiambo et al. (2014a) investigaram a vida útil de um têxtil revestido com PEDOT:PSS por meio de ciclos. Inicialmente, a tensão de saída tornou-se maior com o aumento do número de ciclos. Porém, após o quinto ciclo, devido à degradação da célula, observou-se uma queda na tensão de saída. Os pesquisadores concluíram que esses capacitores podem ser utilizados em 10 até 15 ciclos. Essa pesquisa é interessante, pois determina a vida útil dos têxteis revestidos com PEDOT:PSS.

Tao et al. (2012) revestiram o polímero condutor PEDOT:PSS sobre fios têxteis de algodão e de aramida, o objetivo foi o desenvolvimento de circuitos elétricos e transistores eletroquímicos em têxteis.

Su e Miao (2014) apresentaram o desenvolvimento de um fio com alto desempenho, flexível, com duas camadas de película com características de supercapacitor. Um fio de nanotubos de carbono CNT foi tratado com radiação gama na presença de oxigênio e a superfície do fio foi revestida com PEDOT:PSS para melhorar a capacidade de armazenamento de energia. Esses fios supercapacitores de duas camadas que foram desenvolvidos possuem alta flexibilidade e podem ser facilmente tecidos ou tricotados para utilizações no domínio da eletrônica no vestuário têxtil.

A patente dos pesquisadores Gu e colaboradores descreve o revestimento do tecido de poliamida com o polímero condutor PEDOT pelo método de polimerização in situ. Essa patente possui similaridade com o nosso trabalho. A patente descreve um método de tingimento e simultâneo revestimento com PEDOT de um tecido de poliamida. O tecido de poliamida pré-tratado com uma solução ácida foi imerso em uma solução de cloreto de ferro (0,05-0,3 mol/l), poliestireno sulfonato de sódio (5-30 g/l) e 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT). O método é útil para a fabricação de tecido de poliamida com diferentes propriedades de condutividade para aplicações na indústria têxtil, na detecção química e para materiais de blindagem eletromagnética (Gu et al., 2012).

Imai et al. (2013) investigaram um método de revestimento com PEDOT:PSS para a fabricação de películas finas para dispositivos eletrônicos. Desenvolveram um método de revestimento de molde do tipo fechado para a produção de películas finas para dispositivos fotovoltaicos. As espessuras dos filmes foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura transversal (TEM). Os desvios das espessuras das películas foram menores do que 5%.

Itoh (2013) investigou o revestimento de filmes funcionais de PEDOT:PSS sobre têxteis de forma contínua e com alta velocidade. Nesse processo de revestimento foram utilizados materiais funcionais como semicondutores orgânicos, piezoelétricos, condutores e isolantes.

Os pesquisadores Wang et al. (2013) prepararam pelo método de revestimento CVD o polímero condutor PEDOT em um tecido de alta gramatura e obtiveram ótimos resultados de resistência à lavagem e à abrasão.

Takamatsu et al. (2012) desenvolveram e caracterizaram um tecido produzido com fios têxteis revestidos com PEDOT:PSS para ser utilizado como sensor de pressão arterial. Concluíram que esses sensores desenvolvidos com o tecido condutor poderiam ser aplicados como sensores embutidos em tecidos de cama para terem a função de monitorar a pressão arterial de doentes.

Wei et al. (2012) projetaram uma bateria flexível com um tecido conjugado com um polímero condutor com capacidade de rápido carregamento.

Todas as investigação citadas demonstram que o PEDOT:PSS, aplicado a têxteis, conduz eletricidade sem a utilização de metais. E pode ser observado que há muitos autores que relatam pesquisas de aplicação do polímero condutor PEDOT na área têxtil, porém, pesquisas referentes ao desenvolvimento de tecidos de poliamida revestidos com o poli (3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli (sulfonato de estireno) (PEDOT:PSS) para o autoaquecimento resistivo de têxteis não se encontram até o momento na literatura disponível.

3

Materiais e Métodos

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Neste trabalho foi utilizado Poliamida 6.6 (PA 6.6) comercial, tecido (tafeta) com uma densidade de teia de 47 fios cm^{-1} , uma densidade de trama de 32 fios cm^{-1} e uma massa por unidade de superfície de 105 g m^{-2} . Para garantir a retirada de gorduras no tecido, houve a necessidade de colocar o tecido imerso em acetona por 5 minutos. Após o tempo pré-determinado, retirou-se o tecido, que secou em temperatura ambiente. As amostras foram pré-lavadas com uma solução de 1% de detergente não iônico, a 30 ° C durante 30 minutos, em seguida foram enxaguadas com água durante 15 minutos, antes da descarga de barreira dielétrica (DBD) de tratamento de plasma, a fim de minimizar a contaminação. As especificações dos reagentes químicos utilizados encontram-se na Tabela 3.1, com suas respectivas procedências e purezas. Todos os produtos foram utilizados sem pré-tratamento. O padrão do tecido utilizado na pesquisa está ilustrado na Figura 3.1.

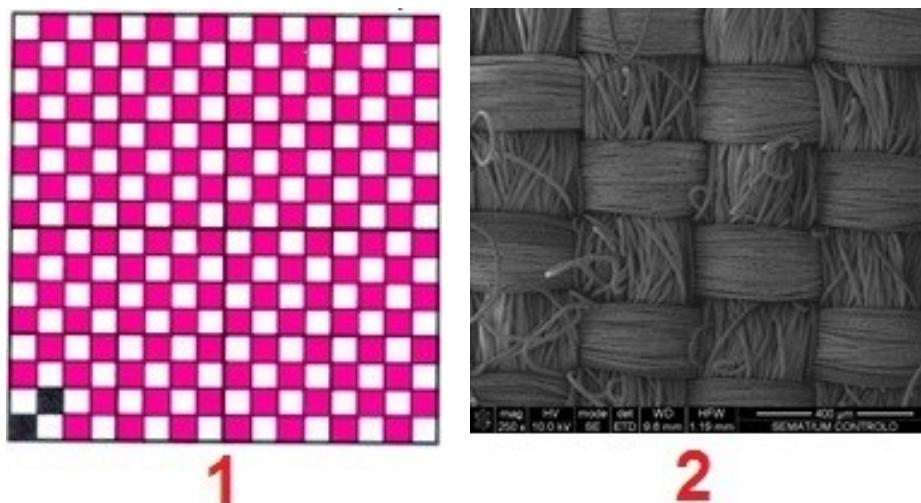


Figura 3.1 Tecido Tela 1X1. (1) Ligação tela 1X1 e (2) Imagem de alta resolução.

Tabela 3.1 Especificação dos componentes químicos.

Componente	Fabricante	Pureza
PEDOT:PSS	Sigma - Aldrich	1,3 wt% dispersão em H ₂ O
Glicerol	José Manuel Gomes dos Santos (JMGS)	99,59%
Etilenoglicol	AppChem Panreac	99,5%
Acetona	José Manuel Gomes dos Santos (JMGS)	99,9%
Detergente não iônico	—	—
Cloreto de Sódio	Sigma - Aldrich	99,5%

3.2. Tratamento Plasmático

O tecido poliamida 6.6 foi pré-tratado com uma descarga plasmática atmosférica de dupla barreira (DBD). Dessa forma, a química e topografia da superfície puderam ser influenciadas aumentando a hidrofiliabilidade dos tecidos e as propriedades eletrostáticas da superfície que resultarão em melhor adesão dos polieletrólitos sem impor qualquer alteração na parte interior das fibras. O tratamento plasmático das amostras foi efetuado num protótipo semi-industrial ilustrado na Figura 3.2. Este é constituído por um eléctrodo metálico revestido com material cerâmico, por um contra eléctrodo revestido com silicone, por um gerador eléctrico e ainda por um transformador de alta voltagem. O tecido, com uma largura efetiva de 50 cm, é tratado continuamente entre o eléctrodo e o contra eléctrodo nas condições normais de temperatura e pressão. Todo esse processo é realizado através de uma descarga de alta voltagem (10 kV) e baixa frequência - 40 kHz. A velocidade, a potência e o número de passagens são os parâmetros que podem ser alterados de acordo com o material a utilizar. Nesse equipamento, a potência e a velocidade máxima a serem utilizadas são de 1.5 kW e 60 m min⁻¹ respectivamente.

A seguinte equação define a dosagem plasmática aplicada:

$$\text{Dosagem} = (N \times P) / (v \times l) \quad (\text{Equação 3})$$

Onde, N = número de passagens, P = potência (W), v = velocidade ($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$) e l = largura efetiva do tratamento.

Os tecidos utilizados neste trabalho foram submetidos a uma dosagem de 2000 $\text{W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ equivalente a 5 passagens efetuadas à velocidade de 5 $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ com uma potência de 1000 W. Na Figura 3.2 é possível visualizar o equipamento que foi utilizado para o tratamento plasmático no tecido PA 6.6.

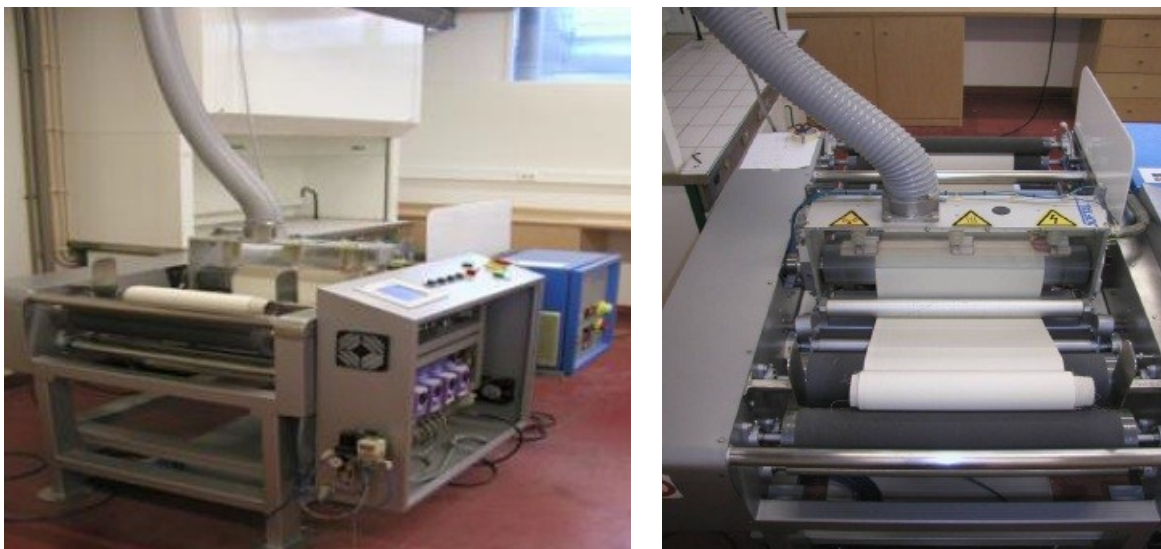


Figura 3.2 Equipamento para Tratamento Plasmático.

3.3. Revestimento do PEDOT:PSS sobre o Tecido de Poliamida 6.6

Os tecidos de poliamida 6.6 comercial foram cortados na dimensão de 6 cm², após o processo de preparação. A carga de massa nos tecidos foi calculada pela diferença em peso antes e depois do revestimento.

Foram revestidos por meio de triplicata os tecidos poliamida 6.6 com e sem tratamento plasmático nas seguintes formulações:

- a. 1 Camada de PEDOT:PSS (Controle)
- b. 5 Camadas de PEDOT:PSS (Controle);
- c. 1 Camada da Mistura de PEDOT:PSS com 5% de Etilenoglicol;
- d. 5 camadas da Mistura de PEDOT:PSS com 5% de Etilenoglicol;
- e. 1 Camada da Mistura de PEDOT:PSS com 5% Glicerol;
- f. 5 camadas da Mistura de PEDOT:PSS com 5% Glicerol.

O PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol ou 5% de glicerol foi preparado adicionando em um copo uma mistura de 10 ml de PEDOT:PSS para 0,5 gramas de etilenoglicol ou glicerol agitando vigorosamente por 10 minutos em temperatura ambiente, para garantir a homogeneização da solução.

A deposição foi obtida por um processo de imersão dos tecidos de poliamida 6.6 nos polímeros condutores em uma placa de petri conforme Figura 3.3. Dividiu-se o processo em duas placas distintas: a primeira placa de petri para a imersão do tecido sem o tratamento plasmático e na segunda placa de petri o tecido com tratamento plasmático. Ambos os grupos permaneceram submersos nos polímeros condutores por 5 minutos; após esse tempo retiraram-se as amostras, que foram colocadas cada uma no seu respectivo vidro relógio para serem enviadas para a próxima fase do revestimento.

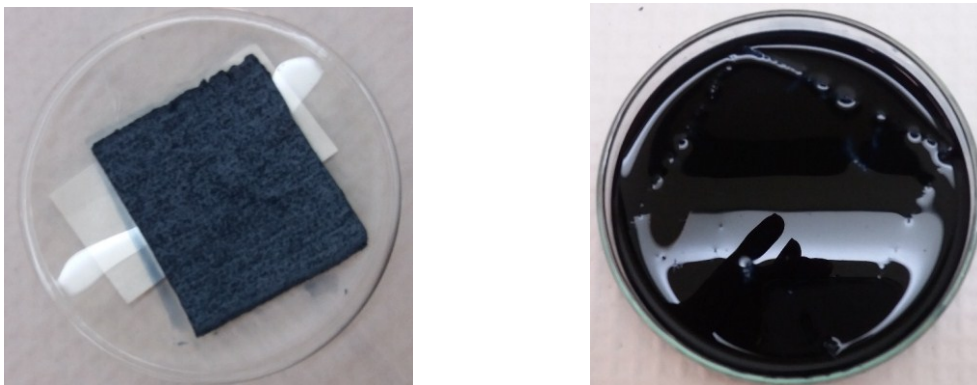


Figura 3.3 Processo de Imersão para Deposição do PEDOT:PSS no Tecido Poliamida 6.6.

Após o processo de imersão das amostras de tecido no polímero condutor, procedeu-se ao processo de secagem e fixação do polímero condutor nas amostras. Colaram-se as amostras em uma estufa a uma temperatura de 60°C por um tempo de 60 minutos. Retiraram-se as amostras da estufa e em seguida foram enviadas para outra estufa a uma temperatura de 120°C por um tempo de 10 minutos. Por fim, obteve-se o tecido poliamida 6.6 revestido com uma camada do polímero condutor. As condições ambientais do laboratório no momento do processo de revestimento eram a umidade relativa do ar a 40% e a temperatura ambiente a 20°C.

No caso das amostras revestidas com 5 camadas, o processo acima descrito foi repetido cinco vezes. É possível visualizar na Figura 3.4 um exemplo de tecido revestido com uma camada e cinco camadas.

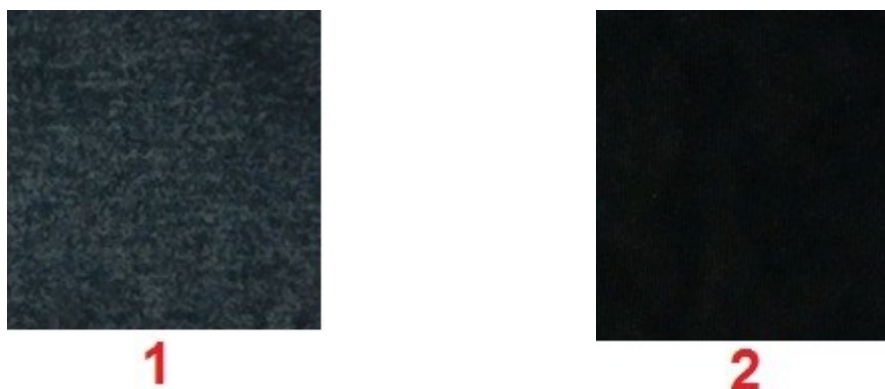


Figura 3.4 Tecidos de Poliamida 6.6 revestidos com PEDOT:PSS com 1 camada (1) e com 5 camadas (2).

3.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou pesquisar a composição de uma amostra. A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibracional. Após a obtenção do espectro, a análise é feita por software que compara o espectro obtido com dados específicos na memória do equipamento. Para caracterizar e identificar cadeias químicas e estruturas moleculares de compostos orgânicos nas amostras em estudo, foi utilizado o equipamento Nicolet-Avatar 360 com o software OMNIC 5.2 da Nicolet e utilizou-se a técnica de Refletância Total Atenuada (ATR). O ensaio foi realizado com Scan de 60 e resolução de 32 cm^{-1} .

3.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura é uma técnica termoanalítica em que se obtém a diferença da quantidade de energia necessária para elevar a temperatura de uma amostra de referência, com base em uma amostra de referência, ambas mantidas nas mesmas temperaturas durante todo o ensaio (Skoog et al. 2002). O ensaio de DSC é muito utilizado para a análise de materiais poliméricos para determinar suas transições térmicas. As transições térmicas observadas podem ser utilizadas para comparar os materiais. Os resultados de DSC são obtidos para avaliar alterações no pico de fusão e entalpia de fusão das amostras envolvidas na pesquisa especificamente.

O equipamento DSC Mettler Toledo DSC822 foi utilizado com o objetivo de avaliar alterações estruturais das amostras antes e após o revestimento das formulações de PEDOT:PSS nas amostras de tecido poliamida 6.6. Foram pesadas todas as amostras

para ser possível dimensionar os parâmetros do ensaio. Nas análises térmicas realizadas, as amostras foram colocadas em uma atmosfera controlada com nitrogênio (atmosfera inerte). O método de ensaio utilizado:

- 25°C - 300°C - 10°C/min - N2 80 mL/min
- 30°C - 25°C - 20°C/min - N2 80 mL/min
- 25°C - 300°C - 10°C/min - N2 80 mL/min

Para o cálculo da cristalinidade utilizou-se 100% cristalinidade da poliamida 6.6 com 197 J/g de entalpia (Medeiros et. al. 2013). Todas as medições foram realizadas em triplicata.

3.6. Resistividade

A resistividade elétrica (também resistência elétrica específica) é uma medida da oposição de um material ao fluxo de corrente elétrica. Quanto menor for a resistividade, mais facilmente o material permite a passagem de uma carga elétrica. Sua unidade de medida é o ohm metro (Ωm) e suas derivações.

Nessas pesquisas utilizou-se o multímetro modelo 34410A 6 ½ Digit para realizar a análise de resistividade. Na Figura 3.5 é possível visualizar esquematicamente como foi realizada a análise de resistividade.



Figura 3.5 Análise de Resistividade: (A) Ânodo, (B) Cátodo, (C) Amostra de Tecido Poliamida 6.6 revestido com PEDOT:PSS.

A dimensão das amostras utilizadas nessa análise de resistividade foi de 6 cm². A amostra foi ajustada com segurança, de uma forma que se manteve estável durante as

análises. O ânodo (polo positivo) e o elétrodo cátodo (polo negativo) foram pinçados nas laterais da amostra de tecido PA 6.6 revestido com: 1 e 5 camadas de PEDOT:PSS, mistura de PEDOT:PSS com 5% etilenoglicol e mistura de PEDOT:PSS com 5% de glicerol, os elétrodos foram presos (pinçados) em lados opostos das amostras, conforme o exemplo da Figura 3.5.

Os elétrodos ilustrados na Figura 3.5 permaneceram interligados ao multímetro por meio de cabos do ânodo e do cátodo. Em todas as análises, o multímetro registrou automaticamente os resultados de resistividade em kilohm (k Ω). Repetiram-se as análises de resistividade em 10 pontos diferentes de cada amostra, para obter maior confiabilidade nos resultados. Posteriormente, a resistência elétrica das amostras foi calculada a partir da lei de Ohm, conforme a seguinte equação:

$$\rho = R \frac{l}{L} e \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

ρ = resistividade elétrica do material (Ω m);

R = resistência elétrica (Ω);

e = espessura do material (m);

L = comprimento da amostra (m)

l = largura da amostra (m).

Esta equação foi aplicada para as amostras de tecidos de poliamida 6.6 revestidas.

3.7. Termogravimetria (TGA)

Em uma análise termogravimétrica (TGA), a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como função da temperatura ou do tempo à medida em que a temperatura aumenta. Um gráfico da massa ou do percentual da massa em função do tempo é chamado de termograma ou curva de decomposição térmica (Skoog et al., 2002).

A análise termogravimétrica é um método de análise térmica no qual as alterações nas propriedades físicas e químicas dos materiais são medidas como uma função do

aumento da temperatura, com uma taxa de aquecimento constante, ou como uma função de tempo (com temperatura constante e/ou perda de massa constante). Essa análise pode fornecer informações sobre os fenômenos físicos, tais como transições de fase, incluindo vaporização, sublimação, absorção e adsorção. É normalmente usada para determinar as características selecionadas de materiais que exibem qualquer perda ou ganho de massa devido à decomposição, à oxidação ou à perda de materiais voláteis, como a umidade. É uma técnica particularmente útil para o estudo de materiais poliméricos, incluindo termoplásticos, termofixos, elastômeros, materiais compósitos de plástico, películas, fibras, revestimentos e tintas.

As análises térmicas foram conduzidas no equipamento TGA Q500. Nas análises térmicas realizadas, as amostras foram colocadas em uma atmosfera controlada com nitrogênio (atmosfera inerte), com temperaturas que variaram na faixa de 40°C a 900°C, com uma velocidade de subida da temperatura de 10 °C/min. Utilizou-se 40 mL/min de hidrogênio na balança e 60 mL/min no forno onde é colocada a amostra. Como o resultado da termogravimetria é dado em percentagem, não foi necessária a pesagem das amostras.

3.8. Análise Mecânico-Dinâmica (DMA)

As análises de DMA foram realizadas no equipamento Triton Technology. As condições em que as amostras foram submetidos aos ensaios no DMA foram: comprimento: 3 cm, largura: 5mm, espessura de 0,23 mm, 1 Hz de frequência, taxa de aquecimento de 2°C/min em um intervalo de temperatura de 30 a 200 °C.

3.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas nas amostras foram realizadas no equipamento NanoSEM - FEI Nova 200 (FEG/SEM); EDAX - Pegasus X4M (EDS/EBSD). As imagens dos elétrons secundários foram realizadas com uma tensão de aceleração de 5 kV. As imagens dos elétrons retroespalhados foram realizadas com uma voltagem de aceleração de 15 kV. As amostras foram revestidas de com uma camada de Au-Pd (80-20%) num revestidor por crepitação de alta resolução, 208HR Cressington Company, acoplado a

um MTM-20 Cressington alta resolução. A composição atômica dos tecidos foi examinada por espectroscopia dispersiva de energia (EDS) utilizando um detector EDAX de Si (Li) e uma voltagem de aceleração de 5 kV.

3.10. Difração de Raio-X (XRD)

Para a caracterização da estrutura cristalina das amostras utilizou-se o difrattômetro de raio-X Bruker D8 Discovery. Este equipamento utiliza um gerador que opera com uma voltagem compreendida entre 20 e 60 kV e uma amperagem de corrente entre 10 e 60 mA. A ampola (ânodo) usada para a produção de raios X é de cobre (Cu-K α , λ =1,5406 Å), tendo o equipamento um filtro de níquel para a radiação Cu-K β . A interface de operação do equipamento permite configurar o funcionamento do goniômetro para medições θ/θ ou $\theta/2\theta$, tendo-se utilizado esta última com um tamanho de passo de 0.04 g/min e uma gama de 2θ , que varia de 2° até 10° (correspondente a uma gama de espaçamento de rede entre 44.14–8.84 Å). O espaço entre as camadas do revestimento foi determinado usando a lei de Bragg.

3.11. Análise Eletroquímica

Foram utilizados três métodos eletroquímicos para caracterizar as propriedades de condução elétrica das amostras de tecido poliamida 6.6 revestidas com PEDOT:PSS (1 e 5 camadas), PEDOT:PSS com 5% etilenoglicol (1 e 5 camadas) e PEDOT:PSS com 5% glicerol (1 e 5 camadas). Os métodos eletroquímicos utilizados foram: Potencial de Circuito Aberto (OCP), Espectroscopia de Impedância (EIS) e a Voltametria Cíclica (VC).

As amostras foram cortadas na dimensão de 3 cm de comprimento e 1,5 cm de largura. Na Figura 3.6 é possível visualizar o aparato utilizado para a realização das análises.

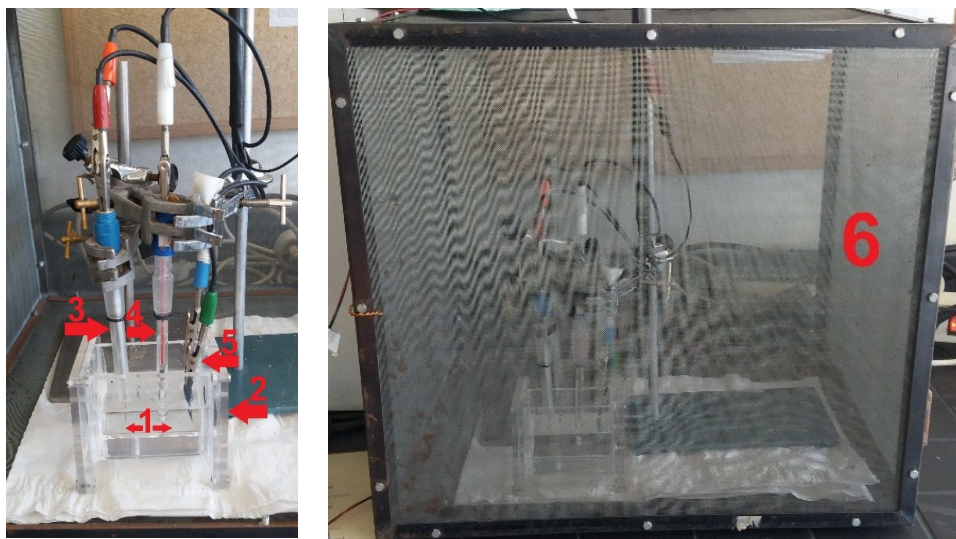


Figura 3.6 Aparato para Análise Eletroquímica: (1) Eletrólito, (2) Célula Eletroquímica, (3) Eléttrodo Auxiliar de Platina (CE), (4) Eléttrodo de Calomelano Saturado - Eléttrodo de Referência (SCE), (5) Eléttrodo de Trabalho (WE) e (6) Gaiola de Faraday.

O equipamento utilizado para realizar os três métodos de análise eletroquímica foi o Gamry Potenciostato/Galvanostato/ZRA referência 600 com o software – Gamry instruments Framework. Para a realização das análises foi necessária a preparação de um eletrólito: em um balão volumétrico foram adicionados 9 g de NaCl em 1 litro de água destilada. A solução permaneceu em agitação vigorosa por 5 minutos à temperatura ambiente.

As amostras de tecido revestido foram previamente pesadas. Adicionaram-se 150 ml do eletrólito na célula eletroquímica e em seguida foram imersos no eletrólito os eléttrodos de referência (SCE), auxiliar de platina (CE) e de trabalho (WE) (amostra de tecido) que permaneceram conectados diretamente com o equipamento. A área total ocupada pelos 3 eléttrodos foi de 6 cm². Antes de começarem as análises, a célula eletroquímica contendo o eletrólito e os eléttrodos foram acondicionados na gaiola de Faraday, com o objetivo de não haver interferência externa nos resultados.

A aquisição de dados foi realizada após estabilizar em potencial de circuito aberto (OCP). O OCP foi considerado estável quando abaixo de 60 mV h⁻¹. A aquisição dos dados de espectroscopia de impedância foi realizada por varrimento a uma gama de frequências de 100 kHz até 10⁻¹ Hz com 10 pontos por frequência e a amplitude do sinal

sinusoidal foi selecionada como 10 mV, a fim de garantir a linearidade da resposta do eletrodo. O software realiza, por fim, a medida de voltametria cíclica na escala de -0,5 V_{SCE} e 0,4 V_{SCE} com uma taxa de varrimento de 1 $mV s^{-1}$. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.12. Efeito Joule - Autoaquecimento Resistivo

As análises térmicas foram realizadas em triplicata e utilizaram-se:

- a. Fonte alimentação de corrente elétrica. Fabricante Agilent Technologies, modelo N5772A Fonte de Alimentação CC – 600 V, 2,6 A, 1560 W;
- b. Multímetro com software marca Agilent – LXI, modelo 34410A 6 ½ Digit multimeter;
- c. Câmara Termográfica, marca Testo, modelo Testo 876;
- d. Célula de suporte da amostra;
- e. Eletrodo positivo (ânodo) e eletrodo negativo (cátodo);
- f. Termohigrômetro para monitorar a umidade relativa do ar e a temperatura ambiente, marca RH Meter, modelo R 200;

A dimensão das amostras utilizadas nessa análise térmica foi de 6 cm^2 . A amostra foi ajustada à célula de suporte. O ânodo (polo positivo) e o cátodo (polo negativo) foram presos nas laterais (material de cobre) da célula de suporte da amostra, foram presos (pinçados) em lados opostos do suporte, conforme o exemplo da Figura 3.7.



Figura 3.7 Célula de Suporte da Amostra: (1) Ânodo, (2) Cátodo, (3) Amostra de Tecido de Poliamida 6.6 revestido com a mistura PEDOT:PSS com 5% de Glicerol com 5 Camadas, (4) Eletrodos de cobre.

Os eletrodos ilustrados na Figura 3.7 permaneceram interligados à fonte de alimentação e ao multímetro. Em todas as análises, a fonte de alimentação foi ajustada a uma corrente de 2 A e as amostras foram submetidas às tensões de: 3V, 4,5V, 6V, 7,5V, 9V, 10,5V, 12V por um período de tempo de 10 minutos em cada tensão aplicada e a tensão de 12V permaneceu também por um tempo de 60 minutos. Posteriormente aumentaram-se as tensões para 15V, 18V, 21V, 24V, 30V, 33V, 36V, 40V e 43V pelo tempo de 10 minutos cada tensão aplicada. Essa análise foi acompanhada por uma câmara termográfica (infravermelho) que capturou imagens da transformação da energia elétrica em energia térmica (efeito Joule), pois foi registrado por meio de fotos o aquecimento resistivo devido à corrente elétrica gerada nas amostras estudadas nessa investigação. Na Figura 3.8 é possível visualizar os elementos utilizados para a análise térmica (efeito Joule).



Figura 3.8 Elementos da Análise Térmica: (1) Câmara Termográfica, (2) Célula de Suporte da Amostra, (3) Ânodo, (4) Cátodo, (5) Amostra de Tecido Poliamida 6.6 revestido com a mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol com 1 camada.

4

Resultados e Discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) - Técnica de Refletância Total Atenuada (ATR)

É possível visualizar os espectros de ATR do tecido poliamida 6.6 do grupo 1 (sem tratamento com plasma) e grupo 2 (tratado com plasma) no Gráfico 4.1. É possível observar que os espectros de infravermelho do tecido poliamida 6.6 sem tratamento plasmático (grupo 1) e com o tratamento plasmático (grupo 2) possuem o mesmo comportamento. Os espectros estão descritos na Tabela 4.1.

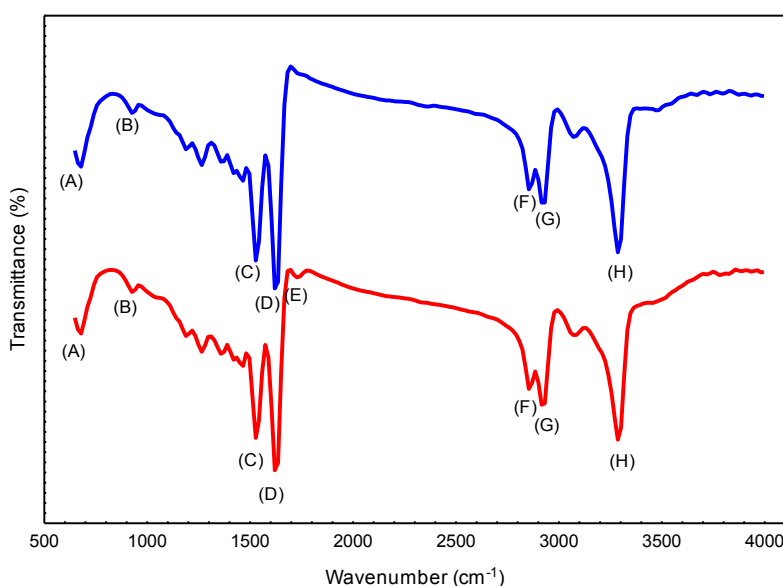


Gráfico 4.1 Refletância total atenuada do espectro de infravermelho do tecido de poliamida 6.6: (---) Grupo 1 e (---) Grupo 2.

Tabela 4.1 Resultados de FTIR do Tecido Poliamida 6.6 do Grupo 1 (sem tratamento plasmático) e Grupo 2 (Com tratamento Plasmático).

Pico	Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de ligação
(A)	680	O=C-N
(B)	930	C-C=O
(C)	1528	N-H
(D)	1620	C=O
(E)	1740	C=O
(F)	2854	CH ₂
(G)	2931	N-H
(H)	3286	N-H

Na Tabela 4.1 é possível verificar a comparação entre os espectros do tecido sem tratamento plasmático (grupo 1) e com tratamento plasmático (grupo 2). No grupo 2 houve um aumento da intensidade dos picos contendo átomos de oxigênio e nitrogênio, houve o aparecimento de um novo pico na banda 1740 cm⁻¹ que corresponde ao estiramento dos grupos carbonilo C=O (Huang e Wang, 2009), originado após tratamento plasmático, que indica que a fibra foi quimicamente modificada.

No Gráfico 4.2 é possível visualizar os espectros do tecido poliamida 6.6 (grupo 1 e grupo 2) revestido com 1 camada do polímero condutor PEDOT:PSS. O revestimento do PEDOT:PSS no tecido poliamida 6.6 do grupo 1 e do grupo 2 (Gráfico 4.2) com 1 e 5 camadas não sofreram alterações significativas nos resultados de ATR em relação às amostras de tecido poliamida 6.6 puro do grupo 1 e do grupo 2 (Gráfico 4.1).

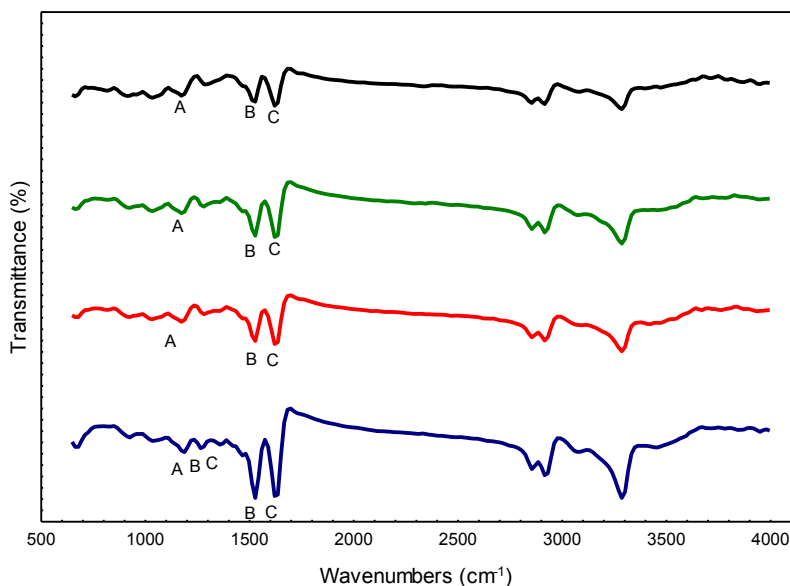


Gráfico 4.2 Comparação da Refletância Total Atenuada do Espectro de Infravermelho do Tecido Poliamida 6.6 Revestimento com 1 Camada e 5 Camadas de PEDOT:PSS: (---) 1 Camada - Grupo 1, (---) 1 Camada - Grupo 2, (---) 5 Camadas – Grupo 1 e (---) 5 Camadas – Grupo 2.

No Gráfico 4.2 é possível visualizar os espectros nos picos de 1280 e 1512 cm^{-1} que são atribuídos à vibração $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}-\text{C}$ do tiofeno. Já o pico 1176 cm^{-1} corresponde às vibrações de alongamento assimétrico do $-\text{SO}_3^-$ pertencente ao grupo PSS. No entanto, uma vez que o $\text{C}=\text{C}$ dos grupos fenilo laterais do PEDOT e PSS têm vibrações entre 1350 e 1600 cm^{-1} , são difíceis de distinguir por causa da sobreposição do carbonilo da amida $\text{C}=\text{O}$ que é vibração da poliamida 6.6, conforme Tabela 4.2. Na Tabela 4.2 é possível verificar os espectros do Gráfico 4.2.

Tabela 4.2 Resultados de FTIR do Tecido Poliamida 6.6 do Grupo 1 (sem tratamento plasmático) e Grupo 2 (Com tratamento Plasmático) revestido com 1 camada e 5 camadas de PEDOT:PSS.

Pico	Número de onda (cm^{-1})	Tipo de Ligação
A	1176	$-\text{SO}_3^-$
B	1280 - 1512	$\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}-\text{C}$
C	1350 - 1600	$\text{C}=\text{C}$

No Gráfico 4.3 estão ilustrados os espectros de ATR das amostras poliamida 6.6 revestidas com 1 e 5 camadas da mistura de 5% de etilenoglicol no PEDOT:PSS.

Os espectros de infravermelho do tecido poliamida 6.6 revestido com 1 e 5 camadas da mistura do PEDOT:PSS com etilenoglicol (Gráfico 4.3) possuem um comportamento influenciado pela presença do etilenoglicol. Nos espectros das amostras do revestimento com 1 camada não é evidente a presença do etilenoglicol, porém, nos espectros das amostras revestidas com 5 camadas, é possível verificar a presença do etilenoglicol especialmente na banda de 3390 cm^{-1} atribuída aos grupos hidroxila da molécula do etilenoglicol.

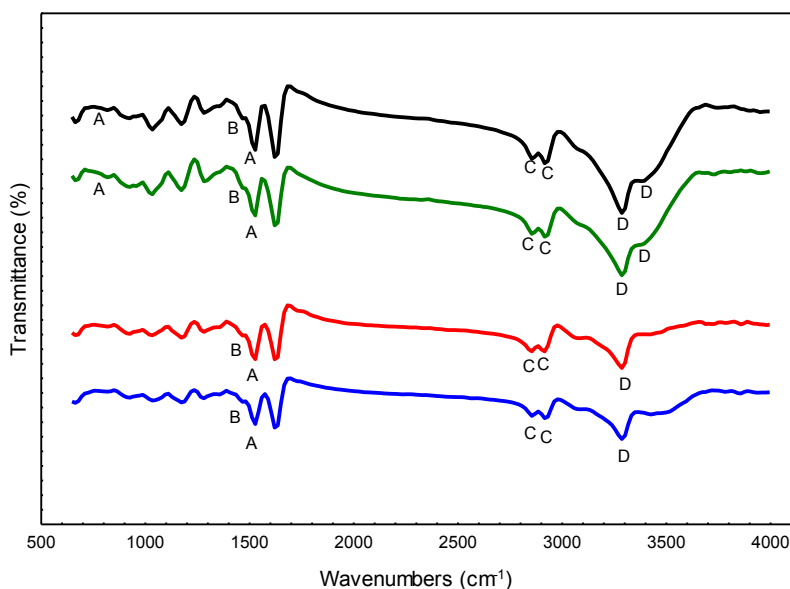


Gráfico 4.3 Comparação da Refletância Total Atenuada do Espectro de Infravermelho do Tecido Poliamida 6.6 Revestimento com 1 Camada e 5 Camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de Etilenoglicol: (----) 1 Camada - Grupo 1, (----) 1 Camada - Grupo 2, (----) 5 Camadas – Grupo 1 e (----) 5 Camadas – Grupo 2.

De acordo com o Gráfico 4.3, a mistura de 5% de etilenoglicol no PEDOT:PSS revestido no tecido poliamida 6.6 com 1 e 5 camadas mostrou diferenças nos espectros de infravermelho, pois houve um crescimento de bandas na região de $817\text{--}1523\text{ cm}^{-1}$ típica de PEDOT dopado. Especialmente, o aparecimento do pico a 1472 cm^{-1} indica que a densidade de $\text{C}\alpha=\text{C}\beta$ nos anéis de PEDOT aumentou, o que é benéfico para obter

uma baixa resistência do revestimento. Na Tabela 4.3 estão descritos os espectros ilustrados no Gráfico 4.3.

Tabela 4.3 Resultados de FTIR do Tecido Poliamida 6.6 do Grupo 1 (sem tratamento plasmático) e Grupo 2 (Com tratamento plasmático) revestido com 1 camada e 5 camadas da mistura do PEDOT:PSS com 5% Etilenoglicol.

Pico	Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de Ligação
A	817-1523	O-H e -SO ₃ -
B	1472	C α =C β
C	2852 - 2912	C-H
D	3287 - 3390	O-H

Na Tabela 4.3 observa-se que os picos de 2852 – 2912 cm⁻¹ e 3287 – 3390 cm⁻¹ são devidos aos grupos O-H e C-H que pertencem ao etilenoglicol, respectivamente, e indicam que o processo de secagem do revestimento à temperatura de 120 °C por 10 minutos não degradou o etilenoglicol. A intensificação dos picos na região entre 817-1523 cm⁻¹ indica interações entre o grupo O-H de etilenoglicol com o SO₃⁻ do grupo PSS. Isso sugere que a adição de etilenoglicol pode levar a uma reorientação estrutural de PEDOT:PSS, que pode aumentar a estabilidade do revestimento, intensificar o número de eventos de endireitamento eletrostático e promover alterações sutis na ordenação molecular das unidades de PEDOT, a qual poderia ser responsável pelo aumento da condutividade da amostra.

No Gráfico 4.4 os espectros de infravermelho (ATR) do tecido poliamida 6.6 revestido com 1 e 5 camadas da mistura do PEDOT:PSS com glicerol possuem um comportamento influenciado pela presença do glicerol. Nos espectros das amostras do revestimento com 1 camada não é evidente a presença do glicerol, porém, nos espectros das amostras revestidas com 5 camadas é evidente a presença do glicerol.

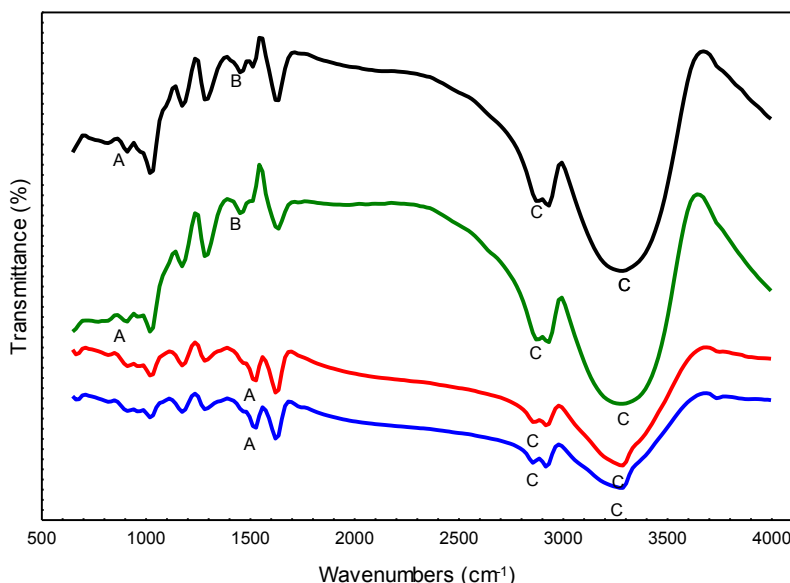


Gráfico 4.4 Comparação da Refletância Total Atenuada do Espectro de Infravermelho do Tecido Poliamida 6.6 Revestimento com 1 Camada e 5 Camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de Glicerol: (----) 1 Camada - Grupo 1, (---) 1 Camada - Grupo 2, (---) 5 Camadas – Grupo 1 e (----) 5 Camadas – Grupo 2.

De acordo com o Gráfico 4.4, a mistura de 5% de glicerol no PEDOT:PSS no tecido poliamida 6.6 revestidos com 1 e 5 camadas, mostrou diferenças notáveis nos espectros de infravermelho, pois houve um crescimento de bandas na região de 800-1500 cm^{-1} típica de PEDOT dopado. Especialmente, o aparecimento do pico a 1450 cm^{-1} indica que a densidade de $\text{C}\alpha=\text{C}\beta$ nos anéis de PEDOT aumentou, o que é benéfico para obter uma baixa resistência do revestimento. Na Tabela 4.4 estão descritos os espectros ilustrados no Gráfico 4.4.

Tabela 4.4 Resultados de FTIR do Tecido Poliamida 6.6 do Grupo 1 (sem tratamento plasmático) e Grupo 2 (Com tratamento plasmático) revestido com 1 camada e 5 camadas da mistura do PEDOT:PSS com 5% Glicerol.

Pico	Número de onda (cm^{-1})	Tipo de Ligação
(A)	800 - 1500	O-H e $-\text{SO}_3^-$
(B)	1450	$\text{C}\alpha=\text{C}\beta$
(C)	2800 - 3200	C-H e O-H

Na Tabela 4.4 é possível observar que os picos de 3200 e 2800 cm^{-1} são devidos aos grupos O-H e C-H que pertencem ao glicerol, respectivamente, e indicam que o processo

de secagem do revestimento à temperatura de 120 °C por 10 minutos não degradou o glicerol. Os picos mais largos e a mudança de modo vibracional no pico de 2800 cm⁻¹, assim como a intensificação dos picos na região entre 800-1500 cm⁻¹ indicam interações entre o grupo O-H de glicerol com o SO₃⁻ do grupo PSS. Isso sugere que a adição de glicerol pode levar a uma reorientação estrutural de PEDOT:PSS que pode aumentar a estabilidade do revestimento, intensificar o número de eventos de endireitamento eletrostático e promover alterações sutis na ordenação molecular das unidades de PEDOT, a qual poderia ser responsável pela aumento da condutividade da amostra.

Ao comparar as amostras de tecido PA 6.6 revestidas com a mistura PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol e a mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol, é possível afirmar que essa última obteve maior interação química (PEDOT:PSS e glicerol) no revestimento com 5 camadas sobre o tecido PA 6.6, principalmente nas amostras com tratamento plasmático.

4.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os resultados obtidos após a análise térmica (DSC) do tecido de poliamida 6.6 sem tratamento e com tratamento plasmático são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Análises de DSC do Tecido Poliamida 6.6 do Grupo 1 (G1) e do Grupo 2 (G2).

Amostras	Entalpia (J/g)	Cristalinidade (%)	Pico de Fusão (°C)
Poliamida 6.6 – G1	71,31	36,20	257,59
Poliamida 6.6 – G2	74,86	37,99	257,47

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.5, não houve diferenças significativas nos resultados de entalpia, cristalinidade e da temperatura do pico de fusão do tecido poliamida 6.6 do grupo 1 e do grupo 2. O tecido de poliamida 6.6 com tratamento plasmático obteve um resultado maior de entalpia e cristalinidade, porém, a temperatura do pico de fusão foi a mesma para as amostras de poliamida 6.6 sem tratamento plasmático e com tratamento plasmático. Na Tabela 4.6 estão os resultados

de análise após a análise térmica (DSC) do tecido poliamida 6.6 revestido com 1 camada de PEDOT:PSS.

Tabela 4.6 Análises de DSC do Tecido Poliamida 6.6 do Grupo 1 (G1) e do Grupo 2 (G2) revestidos com 1 (1C) ou 5 (5C) camadas de PEDOT:PSS.

Amostras	Entalpia (J/g)	Cristalinidade (%)	Pico de Fusão (°C)
1C PEDOT:PSS – G1	55,90	28,38	254,97
1C PEDOT:PSS – G2	57,83	29,35	255,96
5C PEDOT:PSS – G1	61,37	31,02	255,18
5C PEDOT:PSS – G2	58,63	29,76	257,63

O aumento de camadas de PEDOT:PSS influencia diretamente nos resultados de entalpia, cristalinidade e temperatura de fusão. Quanto maior o número de camadas do revestimento PEDOT:PSS no tecido poliamida 6.6, maior a entalpia, cristalinidade e temperatura de fusão das amostras analisadas, independente de possuir ou não o tratamento plasmático, conforme observado na Tabela 4.6.

Na Tabela 4.7 estão os resultados de análise após a análise térmica (DSC) do tecido poliamida 6.6 revestido com a mistura de PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol.

Tabela 4.7 Análises de DSC do Tecido Poliamida 6.6 do Grupo 1 (G1) e do Grupo 2 (G2) revestido com 1 (1C) ou 5 (5C) camadas de PEDOT:PSS com 5% de Etilenoglicol (ETG).

Amostras	Entalpia (J/g)	Cristalinidade (%)	Pico de Fusão (°C)
1C PEDOT:PSS / 5% ETG - G1	44,37	22,52	253,74
1C PEDOT:PSS / 5% ETG - G2	53,88	27,35	255,71
5C PEDOT:PSS / 5% ETG - G1	55,63	28,21	256,67
5C PEDOT:PSS / 5% ETG - G2	57,90	29,41	255,95

O aumento de camadas da mistura de PEDOT:PSS 5% de etilenoglicol influencia diretamente nos resultados de entalpia, cristalinidade e temperatura de fusão. Quanto maior o número de camadas do revestimento da mistura de PEDOT:PSS 5% de etilenoglicol no tecido poliamida 6.6, maior a entalpia, cristalinidade e temperatura de

fusão das amostras analisadas, independente de possuir ou não o tratamento plasmático, conforme observado na Tabela 4.7.

Na Tabela 4.8 estão apresentados os resultados de DSC das amostras de tecido poliamida 6.6 revestido com a mistura de PEDOT:PSS 5% de glicerol.

Tabela 4.8 Análises de DSC do Tecido Poliamida 6.6 do Grupo 1 (G1) e do Grupo 2 (G2) revestido com 1 (1C) ou 5 (5C) camadas de PEDOT:PSS com 5% de Glicerol (GLI).

Amostras	Entalpia (J/g)	Cristalinidade (%)	Pico de Fusão (°C)
1C PEDOT:PSS / 5% GLI - G1	34,66	17,60	252,30
1C PEDOT:PSS / 5% GLI - G2	36,40	18,48	251,41
5C PEDOT:PSS / 5% GLI - G1	29,48	14,96	251,48
5C PEDOT:PSS / 5% GLI - G2	27,14	13,78	251,79

O glicerol modifica consideravelmente as características térmicas do PEDOT:PSS. Ao comparar os resultados das Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8, é possível afirmar que a mistura do PEDOT:PSS com 5% de glicerol diminui os valores de entalpia, cristalinidade e temperatura de fusão em relação às outras amostras analisadas.

No Anexo I estão ilustrados os gráficos de DSC das amostras estudadas nesta investigação.

Não há informações na literatura aberta até o momento referentes à análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das amostras de tecido poliamida 6.6 (sem e com tratamento plasmático) revestido com 1 e 5 camadas de PEDOT:PSS, da mistura de PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol e da mistura de PEDOT:PSS com 5% de glicerol, por isso, a discussão foi realizada com relação às amostras desta investigação.

4.3. Resistividade

Calculou-se a resistência elétrica das amostras a partir da lei de Ohm (veja equação 4). Conforme Tabela 4.9, os baixos resultados de desvio padrão indicam que a resistência elétrica do tecido não depende da área da amostra (Subrenat et al. 2001). Por outro lado, é proporcional à espessura da amostra.

Para entender a contribuição do tratamento plasmático nas amostras analisadas, o comportamento elétrico foi caracterizado em termos de resistividade volumétrica (Ωm) em estado seco. Os dados recolhidos mostram que macroscopicamente as películas são eletricamente homogêneas. Além disso, os valores de resistividade, medidos quando se aplica a corrente constante tanto na direção da trama como da teia, não se alteram significativamente, mostrando que não existe um caminho preferido para o movimento das cargas. De acordo com os resultados de resistividade (Ωm) da Tabela 4.9, é possível observar que as amostras de tecido de poliamida 6.6 do grupo 1 (sem tratamento plasmático) e do grupo 2 (com tratamento plasmático) revestidas com 1 camada e 5 camadas de PEDOT:PSS puro possuem o resultado de resistividade (Ωm) maior que as misturas de PEDOT:PSS com 5% etilenoglicol (ETG) e PEDOT:PSS com 5% de glicerol. Entre as misturas, o menor resultado de resistividade está na mistura de PEDOT:PSS com 5% de glicerol.

Tabela 4.9 Resultado de Resistividade das Amostras Revestidas com 1 Camada e 5 Camadas – Grupo 1 e Grupo 2.

Amostras	Resistividade (ρ ($\Omega\text{.m}$))	
	1 Camada	5 Camadas
PEDOT:PSS – Grupo 1	$6,50 \pm 1,4$	$3,99 \pm 0,67$
PEDOT:PSS – Grupo 2	$4,28 \pm 1,0$	$2,17 \pm 0,31$
PEDOT:PSS com 5% ETG – Grupo 1	$0,43 \pm 0,1$	$1,62 \pm 0,49$
PEDOT:PSS com 5% ETG – Grupo 2	$0,14 \pm 0,01$	$1,26 \pm 0,21$
PEDOT:PSS com 5% Glicerol – Grupo 1	$0,11 \pm 0,01$	$0,3 \pm 0,12$
PEDOT:PSS com 5% Glicerol – Grupo 2	$0,08 \pm 0,01$	$0,1 \pm 0,03$

Verifica-se também, ao analisar os resultados de resistividade da Tabela 4.9, que as amostras do tecido poliamida 6.6 revestido com 5 camadas de PEDOT:PSS puro possuem menor resistividade em relação aos resultados das amostras com 1 camada. Ao contrário, a amostra de tecido PA 6.6 revestida com 5 camadas da mistura de PEDOT:PSS com etilenoglicol obteve maior resistividade em relação aos resultados da amostra com 1 camada. Na amostra de tecido PA 6.6 revestida com a mistura de PEDOT:PSS com glicerol, observou-se que não houve diferenças significativas na

resistividade no revestimento com 5 camadas em relação aos resultados das amostras com 1 camada.

Sabe-se que a resistividade de PEDOT:PSS depende da umidade. E a adição de glicerol e também etilenoglicol ao PEDOT:PSS (devido à sua alta afinidade pela água) diminui a umidade, resultando em menor resistividade. No entanto, uma concentração excessiva de poliol pode aumentar a distância entre as cadeias de polímero ou as cristalites, o que poderia aumentar a resistividade do compósito (Lin et al. 2015). Isso poderia explicar os maiores valores de resistividade nas amostras de 5 camadas das misturas PEDOT: PSS com etilenoglicol e PEDOT:PSS com glicerol.

Dentre todos os resultados, o que possui menor resistividade é a mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol com apenas 1 camada no tecido poliamida 6.6 com tratamento plasmático.

A partir dos resultados da Tabela 4.9, é possível afirmar que os resultados de resistividade são menores nas amostras com tratamento plasmático (grupo 2) em comparação aos resultados de resistividade das amostras analisadas sem o tratamento plasmático (grupo 1).

Não há informações na literatura aberta até o momento referentes às análises de resistividade das amostras de tecido poliamida 6.6 (sem e com tratamento plasmático) revestido com 1 e 5 camadas de PEDOT:PSS, da mistura de PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol e da mistura de PEDOT:PSS com 5% de glicerol, por isso, a discussão foi realizada com relação às amostras desta investigação.

Com o intuito de otimizar o processo de análise e, conseqüentemente, otimizar os resultados da pesquisa nas sucessivas análises de termogravimetria (TGA), análise mecânico-dinâmica (DMA), eletroquímicas e efeito Joule, foram caracterizadas apenas as amostras do grupo 2 (com tratamento plasmático) porque se observou menor resistividade em todas as amostras dos tecidos de poliamida 6.6 com tratamento plasmático (grupo 2).

4.4. Termogravimetria (TGA)

Na Tabela 4.10 estão os resultados de TGA das amostras de tecido poliamida 6.6 revestidas com 1 camada. As amostras da Tabela 4.10 possuem diferenças significativas

nos resultados de TGA. A amostra revestida com a mistura de PEDOT:PSS e 5% de glicerol possui dois picos de início de degradação, um pico na faixa de temperatura de 131,60 °C, que é devido à presença do glicerol e o outro pico é na faixa de temperatura de 398,13 °C, que é devido à presença do tecido poliamida 6.6. As demais amostras apresentam um pico no início da degradação, que é devido apenas ao tecido poliamida 6.6.

Tabela 4.10 Resultados das Análises de TGA do Tecido Poliamida 6.6 Revestido com 1 Camada - Grupo 2. T.D (°C): Temperatura de Início da Degradação, P.T.D (°C): Pico da Temperatura (°C) em relação à perda de massa (Derivada). P.M.T (%): Perda de Massa Total e R(%): Resíduo.

Amostras	T.D (°C)	P.T.D (°C)	P.M.T (%)	R (%)
PEDOT:PSS	402,14	1º Pico: 431,45 2º Pico: 462,20	92,99	7,01
PEDOT:PSS com 5% ETG	385,29	1º Pico: 414,68 2º Pico: 451,03	93,07	6,93
PEDOT:PSS com 5% GLI	1º Pico: 131,60 2º Pico: 398,13	1º Pico: 158,51 2º Pico: 427,29	89,92	10,08

Com relação ao pico da temperatura em que as amostras começam a perder massa, houve a presença de 2 picos nas três amostras analisadas. Na amostra da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol, o primeiro pico é atribuído à temperatura de início de perda de massa do glicerol e o segundo pico é à temperatura de início de perda de massa do tecido poliamida 6.6. Nas demais amostras, o primeiro pico é atribuído ao tecido poliamida 6.6, e o segundo pico, ao PEDOT:PSS e suas misturas. Dentre as três amostras, a que perdeu maior percentual de massa foi o tecido poliamida 6.6 revestido com 1 camada da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol.

Na Tabela 4.11 estão os resultados de TGA das amostras de tecido poliamida 6.6 revestido com 5 camadas.

As amostras da Tabela 4.11 possuem diferenças significativas nos resultados de TGA. A amostra revestida com a mistura de PEDOT:PSS e 5% de glicerol possui dois picos de início de degradação, um pico na faixa de temperatura de 143,26 °C, que é devido à presença do glicerol, e o outro pico é na faixa de temperatura de 380,44 °C, que é

devido ao tecido poliamida 6.6. As demais amostras apresentam um pico no início da degradação, que é devido apenas ao tecido poliamida 6.6.

Tabela 4.11 Resultados das Análises de TGA do Tecido Poliamida 6.6 revestido com 5 Camadas - Grupo 2. T.D (°C): Temperatura de Início da Degradação, P.T.D (°C): Pico da Temperatura (°C) em relação à perda de massa (Derivada). P.M.T (%): Perda de Massa Total e R(%): Resíduo.

Amostras	T.D (°C)	P.T.D (°C)	P.M.T (%)	R (%)
PEDOT:PSS	388,14	1º Pico: 412,65 2º Pico: 450,16	90,31	9,69
PEDOT:PSS com 5% ETG	409,18	434,01	90,24	9,76
PEDOT:PSS com 5% Glicerol	1º Pico: 143,26 2º Pico: 380,44	1º Pico: 171,90 2º Pico: 407,99 3º Pico: 448,52	88,37	11,63

Com relação ao pico da temperatura em que as amostras começam a perder massa, houve a presença de dois picos na amostra revestida com 5 camadas de PEDOT:PSS. O primeiro pico é atribuído ao PEDOT:PSS e o segundo pico, ao tecido poliamida 6.6. Na amostra revestida com 5 camadas com a mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol, houve três picos de perda de massa. O primeiro pico é atribuído à temperatura de início de perda de massa do glicerol, o segundo pico é à temperatura de início de perda de massa do PEDOT:PSS e o terceiro pico é atribuído ao tecido poliamida 6.6. A amostra revestida com 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol apresentou um pico que é atribuído ao tecido poliamida 6.6. Dentre as três amostras, a que perdeu maior percentual de massa foi o tecido poliamida 6.6 revestido com 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol.

Em comparação às amostras revestidas com 1 camada e 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol, foi a que perdeu maior percentual de massa no final da análise de termogravimetria.

As temperaturas de degradação de todas as amostras analisadas são bem maiores do que as utilizadas no revestimento e na análise de efeito Joule, o que garante que não houve

degradação na preparação das amostras, bem como quando as amostras foram submetidas ao autoaquecimento resistivo.

No Anexo II estão ilustrados os gráficos de TGA das amostras com tratamento plasmático (grupo 2) revestidas com 1 e 5 camadas de: PEDOT:PSS, mistura de PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol e mistura de PEDOT:PSS com 5% de glicerol.

Não há informações na literatura aberta até o momento referentes as análises de termogravimetria (TGA) das amostras de tecido poliamida 6.6 com tratamento plasmático revestido com 1 e 5 camadas de PEDOT:PSS, da mistura de PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol e da mistura de PEDOT:PSS com 5% de glicerol, por isso, a discussão foi realizada com relação às amostras desta investigação.

4.5. Análise Mecânico-Dinâmica (DMA)

Os parâmetros térmicos das análises de DMA incluindo o módulo de armazenamento, tan delta e o módulo de perda, fornecem informações importantes sobre a rigidez do polímero, movimento molecular, processo de relaxamento, grupos hetero estruturais e a morfologia da mistura de polímero (Rahimi et al. 2011).

Como não há informações na literatura aberta até o momento referentes às análises de DMA, incluindo o módulo de armazenamento, tan delta e o módulo de perda das amostras de tecido poliamida 6.6 com tratamento plasmático revestido com 1 e 5 camadas de PEDOT:PSS, da mistura de PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol e da mistura de PEDOT:PSS com 5% de glicerol, a discussão foi feita com relação às amostras desta investigação.

No Gráfico 4.5, Gráfico 4.6 e Gráfico 4.7 estão respectivamente ilustrados o módulo de armazenamento, tan delta e o módulo de perda das amostras com tratamento plasmático (grupo 2) revestidos com 1 camada e 5 camadas: PEDOT:PSS, mistura de PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol e mistura de PEDOT:PSS com 5% de glicerol. As análises foram realizadas na faixa de temperatura de 30°C a 200°C.

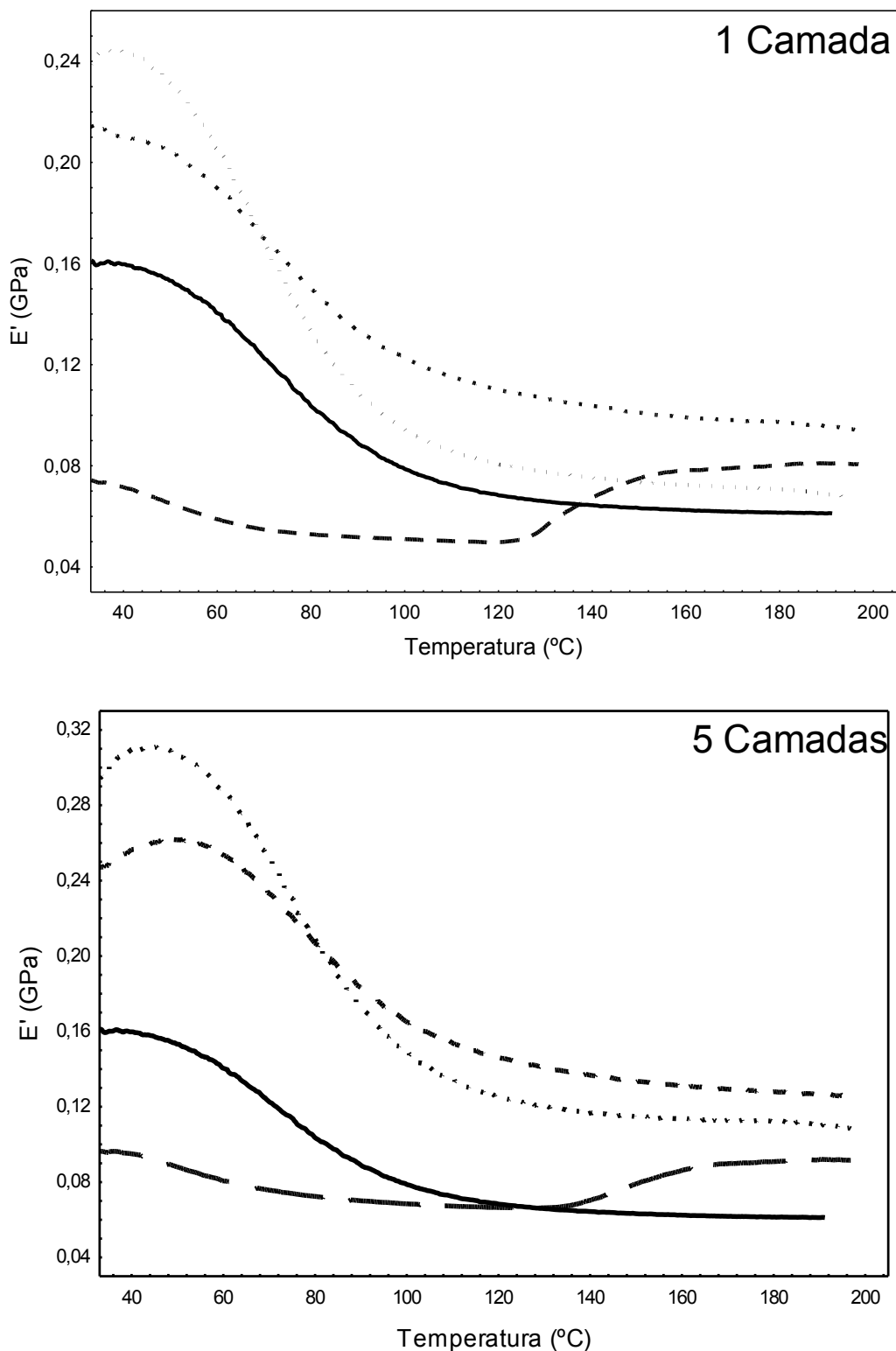


Gráfico 4.5 Resultado do Módulo de Armazenamento em Relação à Temperatura das amostras de tecido PA 6.6 revestidos com 1 camada e 5 Camadas: (-----) Tecido Poliamida 6.6 Puro (grupo 2), (-- --) 1 Camada PEDOT:PSS, (...) 1 Camada Mistura PEDOT:PSS com 5% ETG, (---- ----) 1 Camada Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol.

No Gráfico 4.5 observa-se que o tecido poliamida 6.6 puro obteve um resultado de módulo de armazenamento na temperatura de 35 °C de 0,16 GPa. Após a deposição de 1 e 5 camadas de PEDOT:PSS no tecido de poliamida 6.6, o módulo de armazenamento na temperatura de 35 °C, obteve-se o resultado de 0,21 GPa e 0,25 GPa, respectivamente, o que representa um aumento de 31% a 56%. Em temperaturas maiores que 35 °C, o módulo de armazenamento do tecido PA 6.6 revestido com 5 camadas de PEDOT:PSS resultou no aumento do pico para 0,26 GPa na temperatura de 50 °C. Esse comportamento pode ser atribuído a uma alteração da ligação intermolecular que impede a mobilidade das cadeias de polímero nas interfaces, devida à maior quantidade de PEDOT:PSS depositado sobre o tecido PA 6.6 (Babu et al. 2014). A amostra de tecido PA 6.6 revestida com 1 camada de PEDOT:PSS possui um comportamento semelhante ao do tecido PA 6.6 puro, pois com o aumento da temperatura ocorre a diminuição do módulo de armazenamento. A resistência mecânica de PEDOT:PSS é atribuída à forte interação iônica entre PEDOT e as ligações de hidrogênio entre cadeias PSS inter e intra-moleculares. Uma vez que a alteração das cadeias de PEDOT não é dependente da temperatura, a quantidade de água absorvida pelas cadeias PSS na deposição de 5 camadas desempenha um papel importante na determinação dos comportamentos mecânicos finais do compósito (Zhou et al., 2014). A adição do glicerol no sistema leva a uma redução significativa do módulo de armazenamento, já na adição de etilenoglicol ocorre um aumento o módulo de armazenamento. O Gráfico 4.5 mostra que, após a inclusão de glicerol no PEDOT: PSS, o módulo de armazenamento na temperatura de 35 °C foi de 0,074 GPa e 0.098 GPa para 1 e 5 camadas de revestimento, respectivamente, em comparação com o tecido PA 6.6 puro, que obteve o resultado de 0,16 GPa, verifica-se uma diminuição significativa de 46% e 61%, respectivamente. A amostra com mistura de PEDOT:PSS com etilenoglicol com 5 camadas obteve o maior resultado de módulo de armazenamento, que foi de 0,31 GPa. Na temperatura de 35°C até 120 °C, o módulo de armazenamento diminuiu para todas as amostras analisadas. Em temperaturas maiores que 120 °C, a amostra de tecido PA 6.6 revestida com 1 e 5 camadas da mistura de PEDOT:PSS com glicerol aumenta progressivamente o módulo de armazenamento. Isso se deve ao fato de que a impregnação de glicerol melhora o estado inchado do compósito PA 6.6 com o PEDOT:PSS e promove a mobilidade molecular dos segmentos da cadeia. Como resultado, a rigidez do material diminuiu.

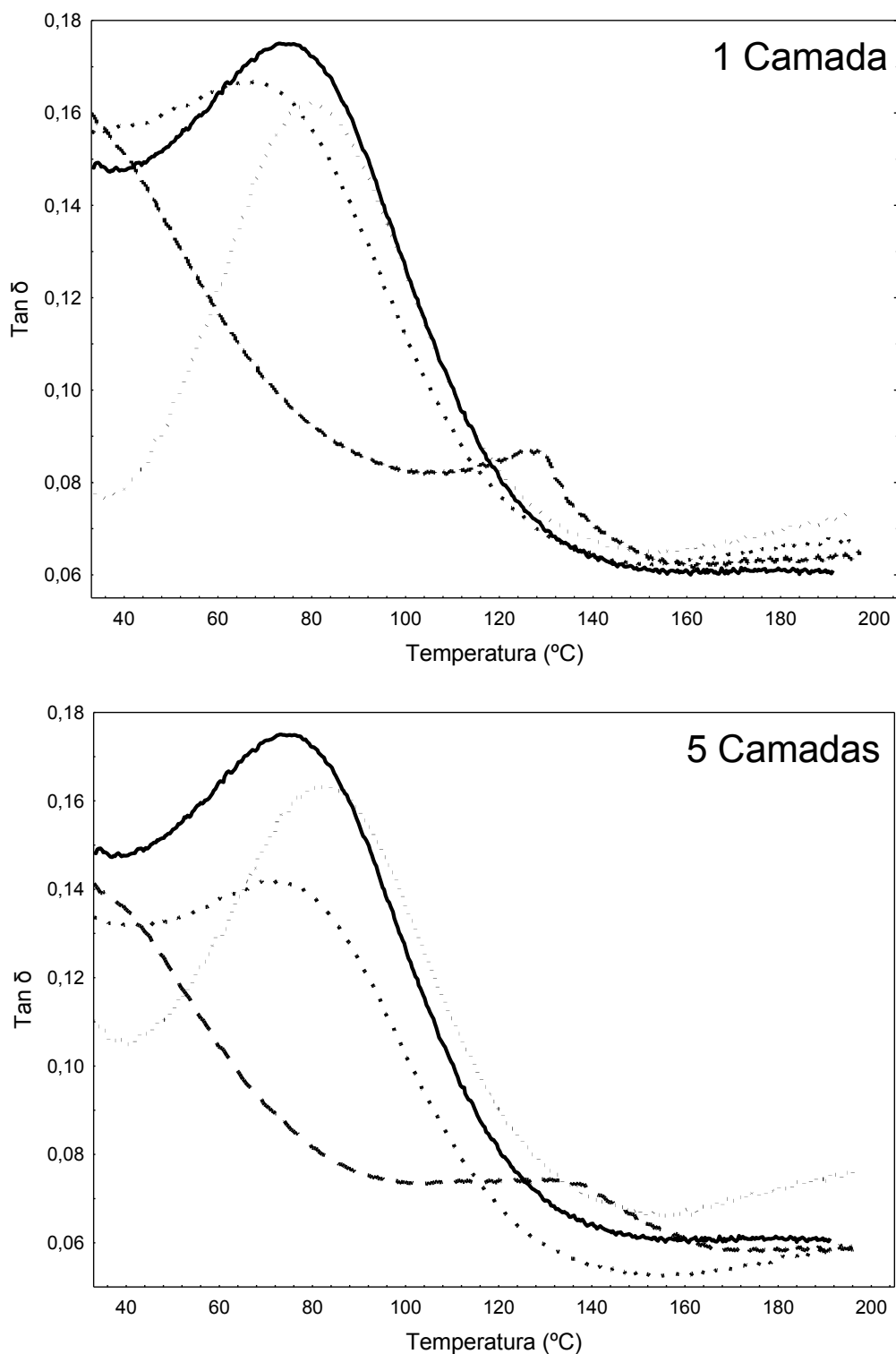


Gráfico 4.6 Resultado de Tan Delta em Relação à Temperatura das amostras de tecido PA 6.6 revestidos com 1 camada e 5 camadas:: (-----) Tecido Poliamida 6.6 (grupo 2), (---) 1 Camada PEDOT:PSS, (...) 1 Camada Mistura PEDOT:PSS com 5% ETG, (----) 1 Camada Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol.

Diferentemente da análise de DSC, os resultados do módulo de armazenamento (Gráfico 4.5) e do fator de amortecimento (Gráfico 4.6) mostram que os processos de relaxamento α correspondentes à T_g dos tecidos PA 6.6 revestidos com PEDOT:PSS não possuem resultado de transição vítrea bem definido. Além do aumento do módulo de armazenamento, a deposição de PEDOT: PSS no tecido PA 6.6 reduz T_g provavelmente devido ao PEDOT:PSS possuir maior módulo de perda do que PA 6.6, conforme Gráfico 4.7. A temperatura de transição vítrea dos tecidos foi estimada no pico da curva $\tan \delta$, o que corresponde a uma acentuada diminuição no módulo de armazenamento nesse ponto.

O tecido PA 6.6 puro exibe uma T_g de 75°C, enquanto que o tecido PA 6.6, revestido com PEDOT:PSS 1 e 5 camadas, apresentou T_g similar nas temperaturas de 65 °C e 67 °C, respectivamente. Dessa forma, as amostras de tecido PA 6.6 revestidas com 1 e 5 camadas de PEDOT:PSS possuem uma T_g menor e os módulos de armazenamento são melhores, tanto na região de transição vítrea como na região elástica em comparação com a amostra de tecido PA 6.6 puro. O aumento no módulo de armazenamento, juntamente com a redução na T_g , indicam que o PEDOT:PSS atuou como um antiplastificante no tecido PA 6.6. Antiplastificação é definida como uma diminuição da temperatura de transição vítrea com um aumento simultâneo na rigidez da matriz de polímero através da adição de determinadas substâncias (Patole et al. 2015). Isso pode ser atribuído à diminuição do volume livre na matriz polimérica induzida pela antiplastificação que encolhe devido à dessorção (Zhou et al. 2011) pelo vapor de água e pela existência de ligações de hidrogênio entre o antiplastificante e o polímero (Zhou et al. 2014; Lang et al. 2009). Esses resultados sugerem que o PEDOT:PSS não apenas é espalhado sobre a superfície do fio, mas também pode ser disperso na estrutura da PA 6.6, facilitando o relaxamento (Zhou e tal. 2014).

No Gráfico 4.6 é possível observar que, após a adição da mistura PEDOT:PSS com glicerol no revestimento do tecido PA 6.6, há uma redução da magnitude de $\tan \delta$ entre 35 e 100 °C. Esse resultado sugere que houve uma boa adesão interfacial entre as fibras e o revestimento. A razão para esse comportamento pode ser atribuída à sua mobilidade limitada das cadeias poliméricas, devido às interações entre fibra e matriz (revestimento) que causam a diminuição no módulo de perda (Corradini et al. 2009) ilustrada no Gráfico 4.7. A temperatura de transição vítrea é claramente inferior à

temperatura das demais amostras quando se adiciona o glicerol, confirmando o efeito de plastificação na cadeia polimérica (Lavorgna et al. 2010). Como visto no Gráfico 4.6, um pico apareceu entre as temperaturas de 130 °C e 140 °C para todas as amostras com glicerol, indicando uma transição do processo de relaxamento da material (Luo et al. 2014).

No Gráfico 4.6 é possível observar que a amostra de tecido PA 6.6 revestida com 1 e 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com etilenoglicol obteve o resultado de transição vítrea na temperatura de 80 °C. É possível afirmar que foi a amostra que obteve maior módulo de armazenamento e maior temperatura de transição vítrea dentre todas as amostras analisadas.

No Gráfico 4.7 foi analisado o módulo de perda de elasticidade em relação à temperatura. Dentre todas as amostras analisadas, a que obteve o menor módulo de perda foi a amostra de tecido PA 6.6 revestido com 1 e 5 camadas da mistura de PEDOT:PSS com glicerol pois, na temperatura de 35 °C, obteve um resultado de 0,12 GPa e 0,14 GPa, respectivamente. Após, essa temperatura diminuiu o módulo de perda e na temperatura de 100 °C permanece estabilizado o resultado. A amostra de tecido PA 6.6 revestido com de 1 e 5 camadas de PEDOT:PSS possui resultados similares do módulo de perda na temperatura de 35 °C (0,33 GPa e 0,34 GPa, respectivamente). Ao analisar temperatura maior, é possível verificar que há um aumento no módulo de perda da amostra de tecido PA 6.6 com 5 camadas de PEDOT:PSS pois, na temperatura de 56 °C, resulta em um módulo de perda de 0,35 GPa.

A amostra de tecido PA 6.6 revestido com a mistura de 1 e 5 camadas de PEDOT:PSS com etilenoglicol possui comportamentos distintos, conforme Gráfico 4.7, pois na temperatura de 35 °C as amostras de 1 e 5 camadas possuem o módulo de perda diferentes, que são 0,19 GPa e 0,33 GPa, respectivamente. Com o aumento da temperatura, o comportamento de ambas as amostras é similar, pois ocorre o aumento do módulo de perda. Na temperatura de 68 °C atingem o resultado de 0,26 GPa (1 camada) e 0,38 GPa (5 camadas), esse último foi o maior resultado de módulo de perda dentre todas as amostras analisadas.

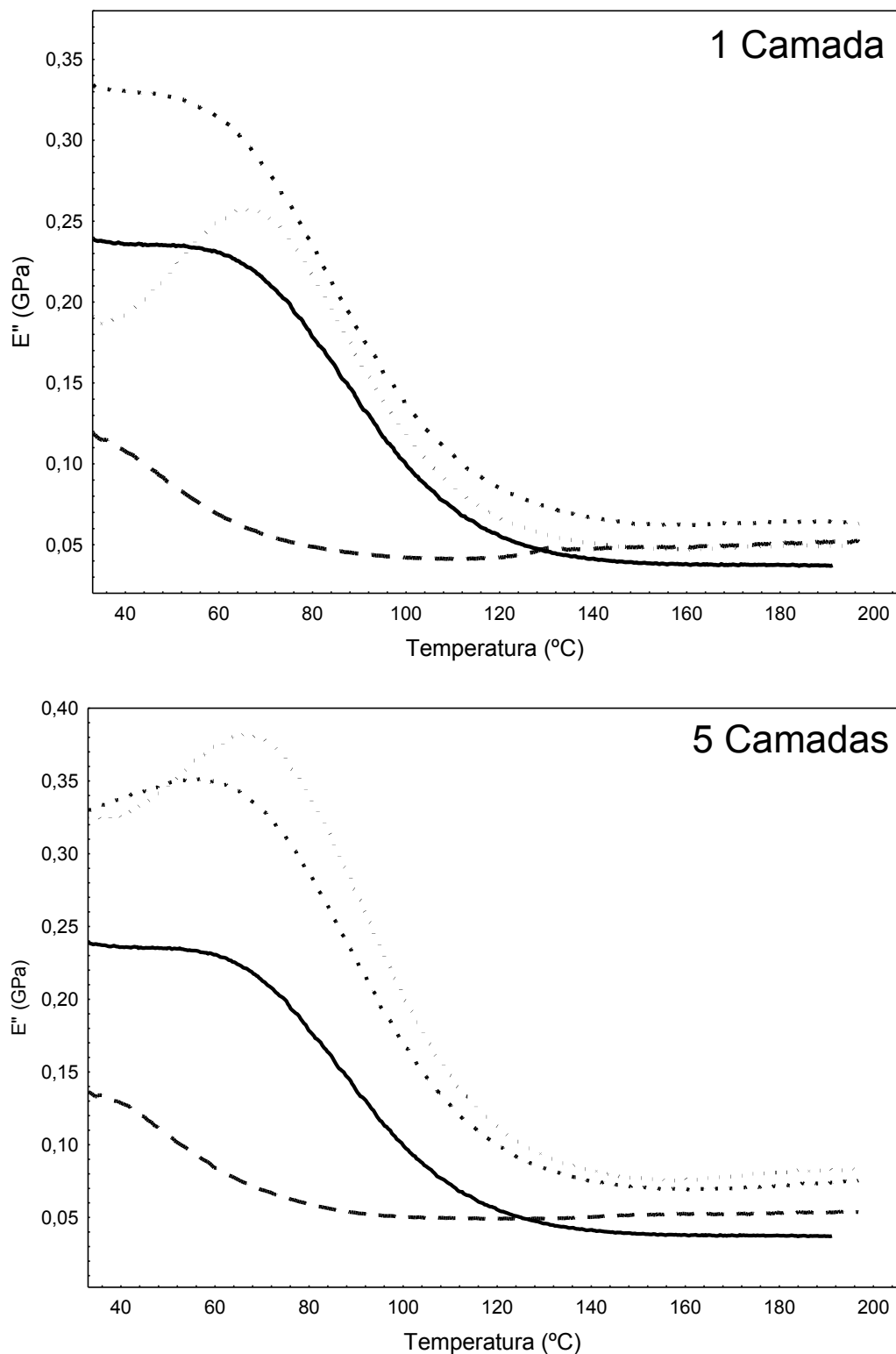


Gráfico 4.7 Resultado do Módulo de Perda em Relação à Temperatura das amostras de tecido PA 6.6 revestidos com 1 camada e 5 Camadas (-----) Tecido Poliamida 6.6 (grupo 2), (---) 1 Camada PEDOT:PSS, (...) 1 Camada Mistura PEDOT:PSS com 5% ETG, (-.-.-) 1 Camada Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol.

Espectroscopia de Impedância (EIS)

Realizou-se a análise de espectroscopia de impedância (EIS) para obter melhor compreensão do comportamento electroquímico das amostras de tecido PA 6.6 com tratamento plasmático revestido com 1 e 5 camadas de PEDOT:PSS, da mistura de PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol e da mistura de PEDOT:PSS com 5% de glicerol. No Gráfico 4.8 e Gráfico 4.9 estão ilustrados os resultados de Impedância (EIS) dos espectros na forma de diagrama de Bode das amostras de uma 1 camada e 5 camadas, respectivamente.

Os baixos resultados observados para $|Z|$ em altas frequências de 10^2 Hz a 10^5 Hz, correspondem à resposta da resistência do eletrólito. Resultados maiores que $|Z|f \rightarrow 0$ obtidos nas frequências baixa e média, correspondem à resistência eletroquímica do material. Os resultados apresentados EIS no Gráfico 4.8 e Gráfico 4.9 mostram que a resistência do sistema eletroquímico foi claramente melhorada com o aumento de camadas do PEDOT:PSS na mistura de PEDOT:PSS com 5% de glicerol, ou seja, os melhores resultados foram obtidos nas amostras com 5 camadas. Em comparação às amostras analisadas, o melhor resultado de $|Z|$ foi a mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol.

Na Tabela 4.12 é possível verificar os resultados de Impedância das amostras analisadas.

Tabela 4.12 Impedância Elétrica e Carga das amostras de 1 e 5 Camadas de Revestimento.

Amostras	$ Z $ ($\Omega.g$)		Q (mC)	
	1 Camada	5 Camadas	1 Camada	5 Camadas
PEDOT:PSS	6.1 ± 0.3	14.8 ± 3.8	173 ± 27	137 ± 111
PEDOT:PSS com ETG	$5,36 \pm 0,81$	$5,50 \pm 1,71$	373 ± 16	280 ± 142
PEDOT:PSS com Glicerol	14.6 ± 2.1	29.2 ± 2.8	473 ± 166	284 ± 60

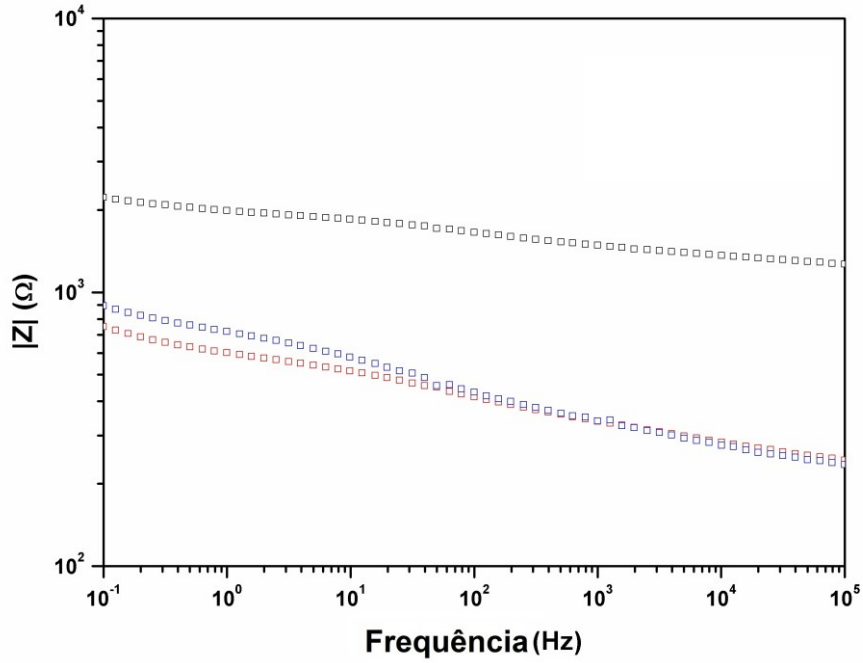


Gráfico 4.8 Espectroscopia de Impedância (EIS) na Forma do Diagrama de Bode – 1 Camada: (□) PEDOT:PSS, (◻) Mistura PEDOT:PSS com 5% Etilenoglicol e (◻) Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol.

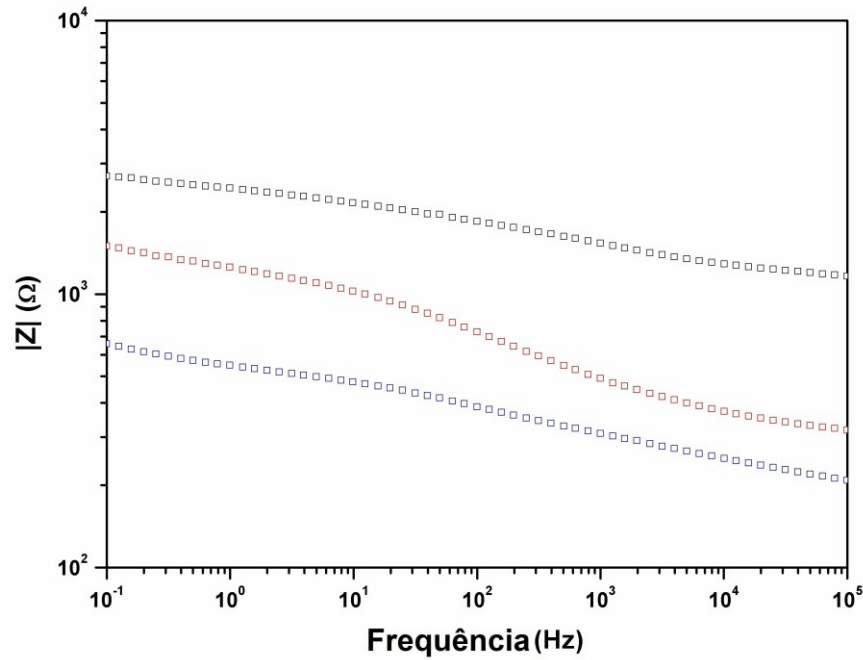


Gráfico 4.9 Espectroscopia de Impedância (EIS) na Forma do Diagrama de Bode - 5 Camadas: (□) PEDOT:PSS, (◻) Mistura PEDOT:PSS com 5% Etilenoglicol e (◻) Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol.

4.6. Voltametria cíclica (VC)

O Gráfico 4.10 e o Gráfico 4.11 apresentam os resultados de voltametria cíclica (VC) das amostras de tecido PA 6.6 com tratamento plasmático revestido com 1 e 5 camadas de PEDOT:PSS, da mistura de PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol e da mistura de PEDOT:PSS com 5% de glicerol, respectivamente. É possível ver, no Gráfico 4.10 e Gráfico 4.11, que as curvas VC apresentam um comportamento cíclico quase retangular, o que indica um comportamento típico de um capacitor (Prabaharan, et al., 2006; Yue, et al., 2012). As inclinações das curvas de VC são menores nas amostras de 1 camada em comparação às amostras de 5 camadas. Além disso, as amostras de 5 camadas formam curvas de VC retangulares, indicando um comportamento de um capacitor ideal. Ao comparar os resultados do Gráfico 4.10 e Gráfico 4.11, verifica-se que as amostras de 1 e 5 camadas de PEDOT:PSS e a mistura PEDOT:PSS com 5% etilenoglicol, apresentaram maior inclinação, ao passo que as amostras com 1 e 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol apresentaram menor inclinação das curvas VC. Sabe-se que a menor inclinação de uma curva VC indica maior resistência (Molina, et al. 2009). É possível afirmar, de acordo com os resultados das curvas de VC, que as amostras com 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% glicerol apresentam melhor comportamento capacitivo e um comportamento mais resistente, que resulta em uma capacidade maior de armazenamento de energia elétrica com maior estabilidade.

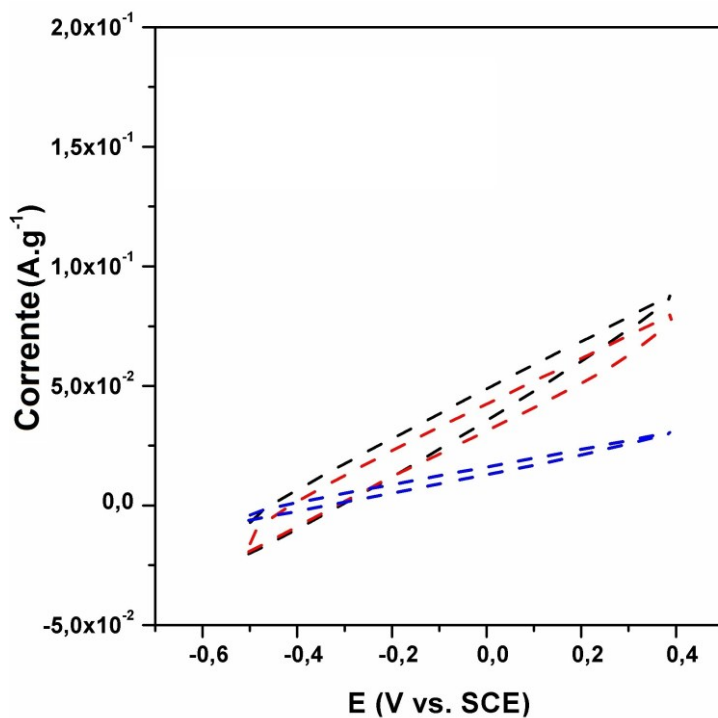


Gráfico 4.10 Resultados de Voltametria Cíclica 1 Camada: (---) PEDOT:PSS, (---) Mistura PEDOT:PSS com 5% Etilenoglicol e (---) Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol.

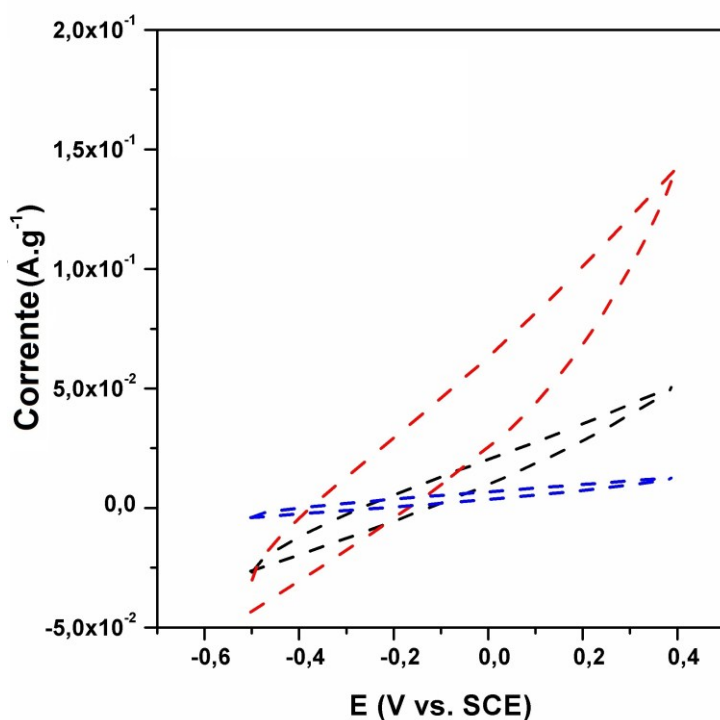


Gráfico 4.11 Resultados de Voltametria Cíclica 5 Camadas: (---) PEDOT:PSS, (---) Mistura PEDOT:PSS com 5% Etilenoglicol e (---) Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol.

4.7. Efeito Joule - Autoaquecimento Resistivo

No Gráfico 4.12 é possível visualizar o resultado da análise da aplicação de tensão e corrente diretamente nas amostras utilizadas nesta investigação por um período de tempo de 10 minutos, com o intuito de verificar o comportamento elétrico das amostras de tecido PA 6.6 revestido com 1 camada e 5 camadas de PEDOT:PSS, mistura de PEDOT:PSS com 5% etilenoglicol e mistura de PEDOT:PSS com 5% de glicerol. As tensões aplicadas foram: 3V, 4,5V, 6V, 7,5V, 9V, 10,5V, 12V, 15V, 18V, 21V, 24V, 30V, 33V, 40V, 43V e 46V, com uma corrente aplicada de 2 A.

Como não há informações na literatura aberta até o momento referente às amostras citadas acima e avaliadas nas tensões acima aplicadas, onde resultou no autoaquecimento resistivo - efeito Joule, a discussão foi realizada com relação às amostras desta investigação.

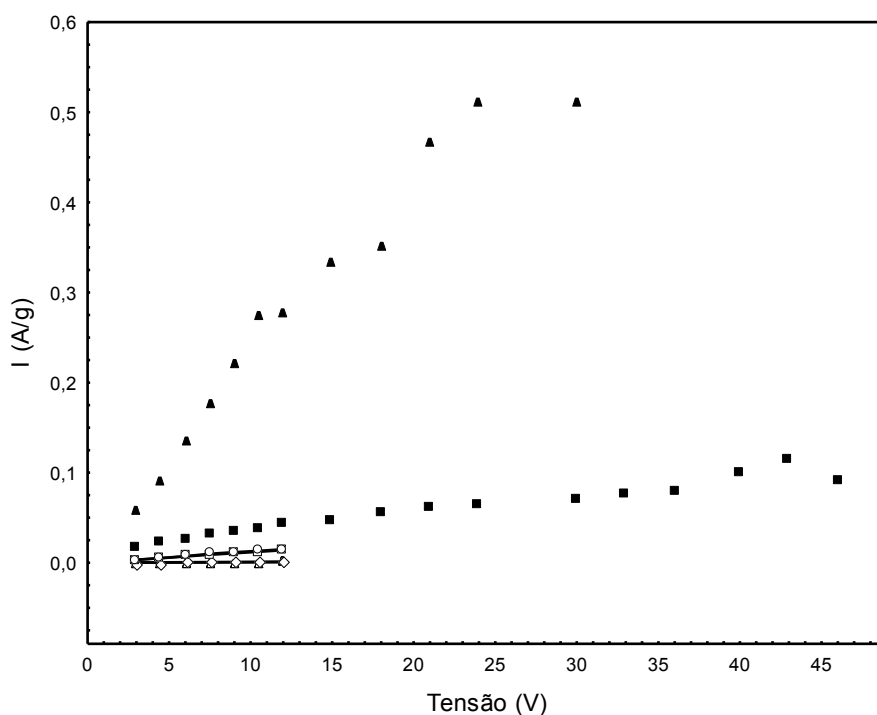


Gráfico 4.12. Corrente versus Tensão Aplicada na Amostra de Tecido Poliamida 6.6 Revestido com: (△) 1 Camada de PEDOT:PSS, (□) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS com 5% de Etilenoglicol, (■) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol, (○) 5 Camadas de PEDOT:PSS, (⊗) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% de Etilenoglicol e (▲) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% de Glicerol.

Como é possível verificar no Gráfico 4.12, as amostras de tecido PA 6.6 revestido com 1 e 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol obtiveram melhores resultados de condução elétrica em comparação às demais amostras, considerando todas as tensões aplicadas.

O melhor resultado de condução elétrica foi obtido com a amostra de tecido PA 6.6 revestido com 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% glicerol e o segundo melhor resultado de condução elétrica foi obtido na amostra de tecido PA 6.6 com 1 camada da mistura de PEDOT:PSS com 5% glicerol. Observou-se uma diferença de comportamento da amostra de 1 camada em comparação à amostra de 5 camadas da mistura de PEDOT:PSS com 5% de glicerol, ou seja, a amostra de PA 6.6 revestida com 1 camada da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol foi analisada aplicando a tensão de 3V a 43V, que atingiu 0,1 A na tensão de 43V. A amostra de PA 6.6 revestida com 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol foi analisada aplicando a tensão de 3V a 24V, e atingiu 0,5 A em 24V. A análise de condução elétrica foi realizada até 43V para a amostras de 1 camada e 24V para a amostra de 5 camadas, pois nessas tensões, no tempo de 10 minutos de ensaio, houve a queda da condução elétrica e dessa forma não foi possível prosseguir os ensaios com maiores tensões. Chegou-se ao limite das amostras, em 43V na amostra de 1 camada e 24V na amostra de 5 camadas. O que explica o fenômeno da interrupção da condução elétrica é o desgaste do revestimento, pelo fato de ter sido submetido a várias tensões por um período de tempo elevado, e outro fator é a presença de glicerol no revestimento, pois o glicerol degrada-se (ocorre a quebra da cadeia cristalina) quando atinge a temperatura de 100°C.

Em simultâneo à análise por aplicação de tensão e corrente elétrica, foi realizada a análise de autoaquecimento resistivo, ou seja, foi realizada a análise de efeito Joule nas amostras estudadas nesta investigação. No Gráfico 4.13 é possível visualizar o resultado da temperatura alcançada aplicando as tensões de: 3 Volt (V), 4,5 V, 6 V, 7,5 V, 9 V, 10,5 V, 12 V, 15 V, 18 V, 21 V, 24 V, 30 V, 33 V, 40 V, 43 V e 46 V. Foi utilizada a corrente de 2 A por um período de tempo de 10 minutos em cada tensão.

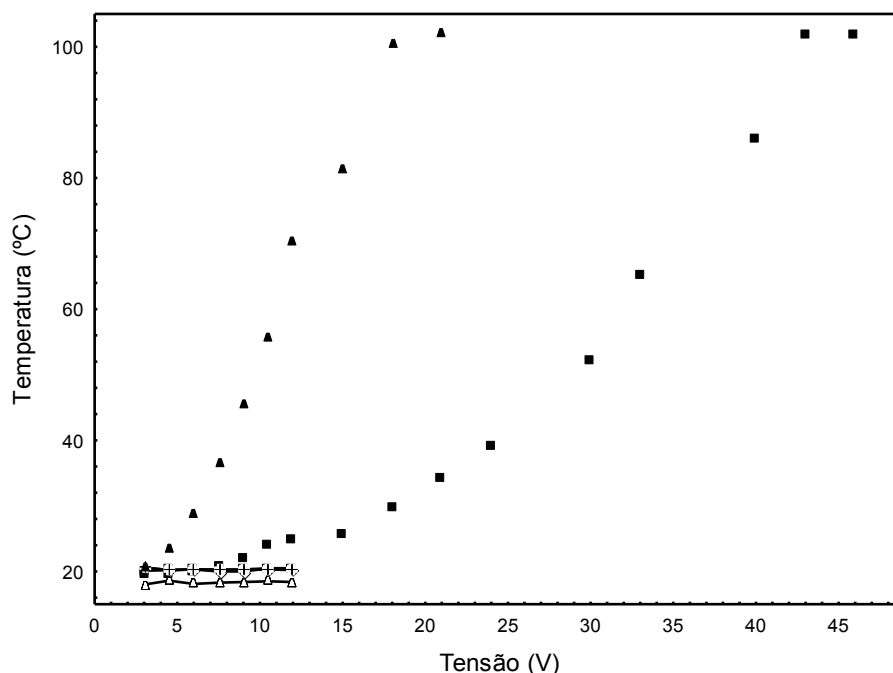


Gráfico 4.13. Tensão versus Temperatura obtida, durante 10 minutos no tecido Poliamida 6.6 grupo 2: (\triangle) 1 Camada de PEDOT:PSS, (\square) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS com 5% de Etilenoglicol, (\blacksquare) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol, (\diamond) 5 Camadas de PEDOT:PSS, (\otimes) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% de Etilenoglicol e (\blacktriangle) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% de Glicerol.

É possível observarem-se no Gráfico 4.13 os resultados de aquecimento resistivo das amostras por meio de aplicação de tensão e corrente. Nota-se que as únicas amostras que obtiveram o efeito Joule (transformação de energia elétrica em energia térmica) foram as amostras de tecido PA 6.6 revestido com 1 e 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol. A amostra de poliamida 6.6 revestida com 1 camada da mistura de PEDOT:PSS com 5% glicerol foi analisada nas tensões de: 3 volt (V), 4,5 V, 6 V, 7,5 V, 9 V, 10,5 V, 12 V, 15 V, 18 V, 21 V, 24 V, 30 V, 33 V, 40 V, 43 V e 46 V e houve efeito Joule a partir de 9 V até 43 V. Em 46 V a amostra não produzia mais efeito Joule. A amostra de poliamida 6.6 revestida com 5 camadas da mistura de PEDOT:PSS com 5% de glicerol foi analisada nas tensões de: 3 volt (V), 4,5 V, 6 V, 7,5 V, 9 V, 10,5 V, 12 V, 15 V, 18 V, 21 V e 24 V e houve efeito Joule a partir de 4,5V. Em ambas as amostras o efeito Joule foi diretamente proporcional à tensão aplicada, ou seja, quanto maior a tensão, maior a temperatura. Quando foi aplicada a tensão de 24 V na amostra de 5 camadas e 43 V na amostra de 1 camada, aqueceram até à temperatura de aproximadamente 100°C no período de tempo de 10 minutos, e depois a condução elétrica começou a baixar e a temperatura, consequentemente, também

começou a baixar. O que explica esse fenômeno de interrupção de condução elétrica é o desgaste do revestimento, pelo fato de ter sido submetido a vários valores de tensão por um período de tempo elevado, e outro fator é a presença de glicerol no revestimento, pois o glicerol degrada-se (ocorre a quebra da cadeia cristalina) quando atinge a temperatura de 100°C. As demais amostras não obtiveram efeito Joule.

Com o auxílio de câmara termográfica, foi realizado o registro das imagens térmicas das amostras, como é possível visualizar nas Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5. No momento dos registros das imagens térmicas, a temperatura ambiente registrada foi de 19°C com variação de $\pm 2^\circ\text{C}$, e a umidade relativa do ar registrada foi de 60% com variação de $\pm 2\%$.

Na Figura 4.1 estão ilustradas as imagens térmicas das amostras do tecido PA 6.6 revestido com 1 e 5 camadas de PEDOT:PSS e da mistura de PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol, analisados na tensão de 12 V por um período de tempo de 60 minutos.

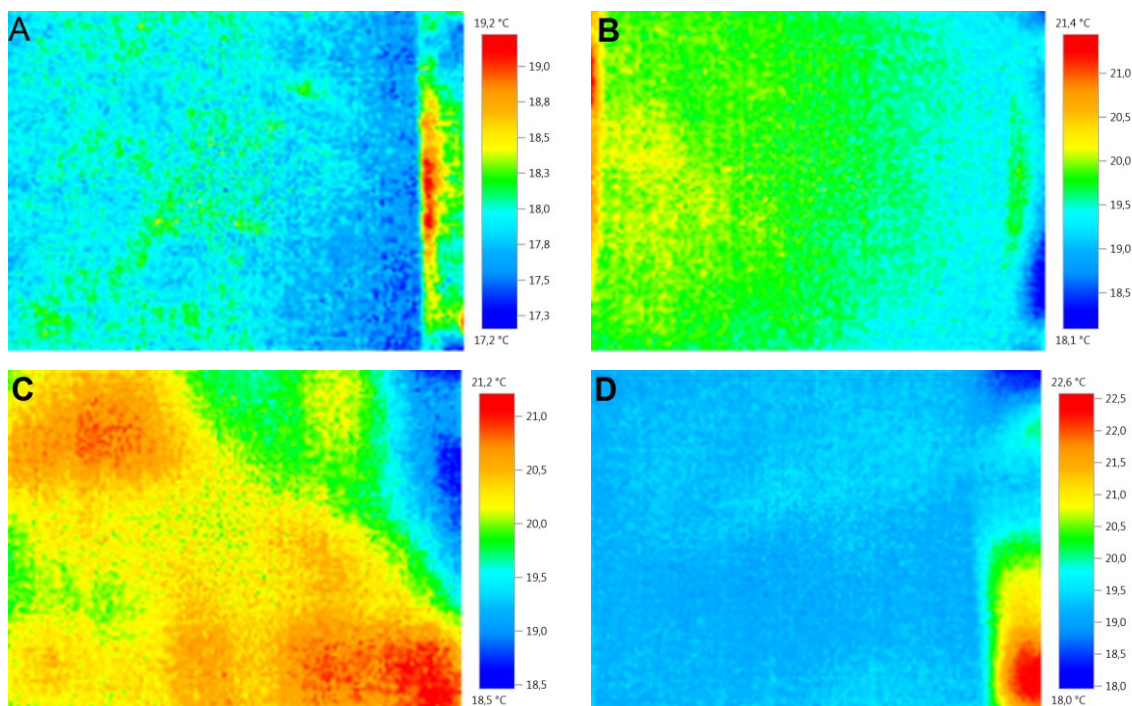


Figura 4.1 Imagens Térmicas do Tecido PA 6.6 revestido com: (A) 1 Camada de PEDOT:PSS, (B) 5 Camadas PEDOT:PSS, (C) 1 Camada Mistura PEDOT:PSS com 5% Etilenoglicol e (D) 5 Camadas Mistura PEDOT:PSS com 5% Etilenoglicol - 12V por 60 minutos.

É possível verificar que não houve alterações térmicas nessas amostras no período de tempo de 60 minutos com 12 V de tensão aplicada, ou seja, não houve a transformação de energia elétrica em energia térmica – efeito Joule pois, no momento do ensaio, a humidade relativa do ar e a temperatura registrada foram de $60\% \pm 2\%$ e $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, respectivamente. As temperaturas das amostras analisadas não se alteraram em relação à temperatura ambiente e é possível afirmar que não houve autoaquecimento resistivo devido à aplicação de tensão e corrente.

Na Figura 4.2 estão ilustradas as amostras PA 6.6 revestidas com 1 e 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol, analisadas na tensão de 12 V por um período de tempo de 10 minutos.

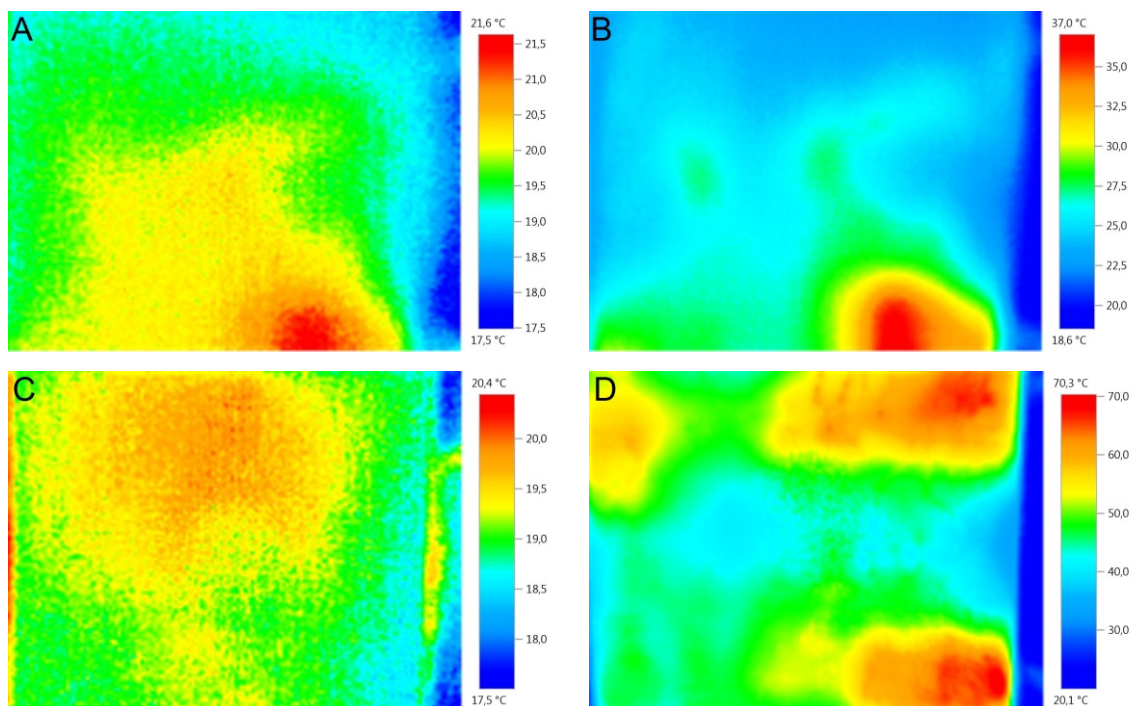


Figura 4.2 Imagens Térmicas do Tecido PA 6.6 Revestido com: (A) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol -12V no Início, (B) 1 Camada da mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol - 12V por 10 minutos, (C) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol - 12V no Início e (D) 5 Camadas Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol - 12V por 10 minutos.

É possível verificar que houve alteração térmica em ambas as amostras, ou seja, houve a transformação de energia elétrica em energia térmica – houve o efeito Joule, pois no momento do ensaio a umidade relativa do ar e a temperatura registrada foram de 60%

$\pm 2\%$ e $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. As temperaturas iniciais das amostras foram de aproximadamente $21,6^{\circ}\text{C}$ para a amostra de 1 camada e de $20,4^{\circ}\text{C}$ para a amostra de 5 camadas. No final de 10 minutos, a temperatura máxima registrada foi de 37°C para a amostra de 1 camada e $70,3^{\circ}\text{C}$ para a amostra de 5 camadas. As amostras sofreram um autoaquecimento resistivo, devido à diferença das temperaturas inicial e final, pois a diferença de temperatura foi de $15,4^{\circ}\text{C}$ e $49,9^{\circ}\text{C}$ para as amostra de 1 e 5 camadas consecutivamente. Como houve o autoaquecimento resistivo por meio de efeito Joule, foi realizada a análise das amostras do tecido PA 6.6 de 1 e 5 camadas da mistura de PEDOT:PSS com 5% de Glicerol com aplicação de tensão de 12 V por um período de tempo de 60 minutos. Na Figura 4.3 é possível visualizar os resultados de efeito Joule das amostras acima citadas.

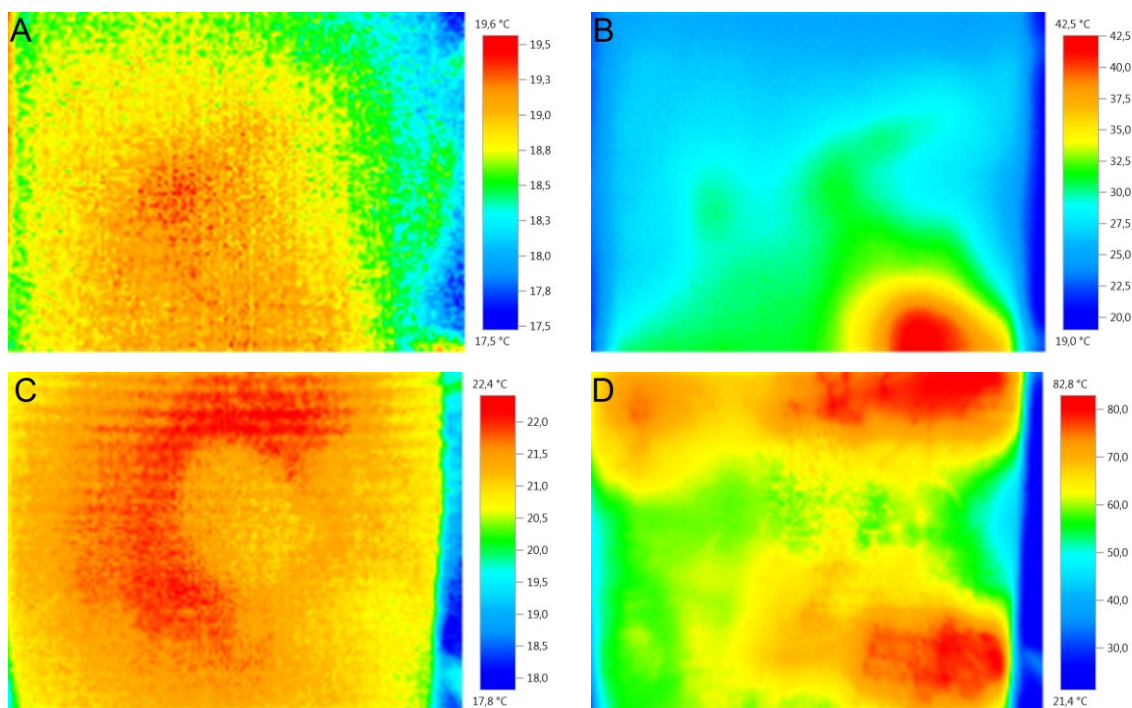


Figura 4.3 Imagens Térmicas do Tecido PA 6.6 Revestido com: (A) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol -12V no Início, (B) 1 Camada da mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol - 12V por 60 minutos, (C) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol - 12V no Início e (D) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol - 12V por 60 minutos.

Na Figura 4.3 é possível visualizar as imagens térmicas das amostras do tecido PA 6.6 de 1 e 5 camadas da mistura de PEDOT:PSS com 5% de Glicerol com aplicação de

tensão de 12 V por um período de tempo de 60 minutos. Essa análise foi realizada para verificar se haveria um superaquecimento por um período de tempo de 60 minutos sob a tensão de 12 V. É possível verificar que houve um resultado maior de temperatura máxima registrada em relação à Figura 4.2 que analisou as mesmas amostras com a mesma tensão aplicada variando apenas o período de tempo analisado (10 minutos). Em ambas as amostras houve também o efeito Joule, pois no momento do ensaio a umidade relativa do ar e a temperatura registrada foram de $60\% \pm 2\%$ e $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Nota-se que as temperaturas iniciais das amostras foram aproximadamente $19,6^{\circ}\text{C}$ para 1 camada e $22,4^{\circ}\text{C}$ para 5 camadas; no final de 60 minutos observou-se a temperatura máxima de $42,5^{\circ}\text{C}$ para a amostra de 1 camada e $82,8^{\circ}\text{C}$ para a amostra de 5 camadas. As amostras sofreram maior autoaquecimento resistivo em 60 minutos, devido à diferença das temperaturas inicial e final, pois houve o aumento da temperatura de $22,9^{\circ}\text{C}$ para a amostra de 1 camada e $60,4^{\circ}\text{C}$ para a de 5 camadas consecutivamente.

Os resultados da Figura 4.2 e da Figura 4.3 ultrapassaram as temperaturas de conforto térmico fisiológico, ao considerar a temperatura ambiente de aproximadamente 20°C . Dessa forma, houve a necessidade de realizar análises que resultassem na temperatura objeto da investigação, que é a de conforto térmico fisiológico mantendo a estabilidade. Na Figura 4.4 estão ilustrados os resultados de tensão e a temperatura resultante das amostras de tecido PA 6.6 revestido com 1 camada da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol. Considerou-se a temperatura ambiente de $18^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ com a umidade relativa do ar de $60\% \pm 2\%$. Realizou-se análise com a tensão de 9 V e 10,5 V e verificou-se o autoaquecimento resistivo por um período de tempo de 10 minutos em ambas as tensões. É possível verificar que houve um resultado de temperatura próximo do conforto térmico em relação aos resultados das Figuras 4.1 (não houve aquecimento - efeito Joule), 4.2 (temperatura elevada) e 4.3 (temperatura elevada). No momento do ensaio, a umidade relativa do ar e a temperatura registrada foi de $60\% \pm 2\%$ e $18^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, respectivamente. As temperaturas iniciais das amostras foram aproximadamente $18,2^{\circ}\text{C}$ para 9 V e $18,3^{\circ}\text{C}$ para 10,5V; no final de 10 minutos registrou-se a temperatura máxima de $24,6^{\circ}\text{C}$ para a amostra sob tensão de 9 V e $26,7^{\circ}\text{C}$ para a amostra sob tensão de 10,5 V. As amostras sofreram um autoaquecimento resistivo próximo do ideal (considerado a temperatura ambiente de aproximadamente 18°C), devido à diferença

das temperaturas inicial e final, pois houve o aumento da temperatura de 6,4°C e 8,4°C para as amostras de 1 camada da mistura PEDOT:PSS com 5% de Glicerol sobre a tensão de 9 V e 10,5 V, respectivamente.

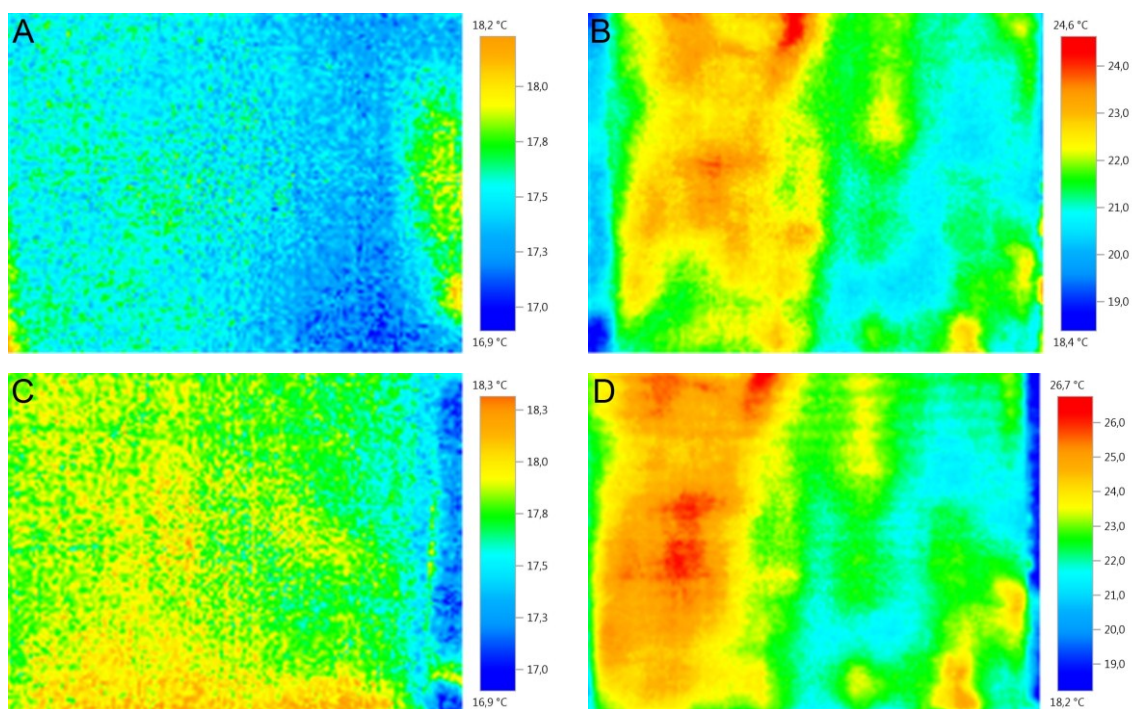


Figura 4.4 Imagens Térmicas do Tecido PA 6.6 Revestido com: (A) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol- 9V no Início, (B) 1 Camada da mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol – 9V em 10 minutos (C) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol 10,5V no Início e (D) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol – 10,5V por 10 minutos.

Na Figura 4.5, estão ilustrados os resultados de tensão e a temperatura resultante das amostras de tecido PA 6.6 revestido com 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol. Considerou-se a temperatura ambiente de $18^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ com a umidade relativa do ar de $60\% \pm 2\%$. Realizou-se a análise com as tensões de 4,5 V e 6 V, verificou-se o autoaquecimento resistivo por um período de tempo de 10 minutos em ambas as tensões. No momento do ensaio, a umidade relativa do ar e a temperatura registrada foram de $60\% \pm 2\%$ e $18^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. As temperaturas iniciais das amostras foram aproximadamente $20,3^{\circ}\text{C}$ para 4,5 V e $20,7^{\circ}\text{C}$ para 6 V, no final de 10 minutos alcançou-se a temperatura máxima de $23,4^{\circ}\text{C}$ para a amostra sob tensão de 4,5 V e 29°C a sob tensão de 6 V. As amostras sob 4,5 V obtiveram o resultado de autoaquecimento

resistivo baixo em comparação às demais amostras analisadas. Esse resultado é devido à baixa tensão aplicada. A amostra sob 6 V obteve o resultado de autoaquecimento resistivo maior em comparação às amostras sob 4,5 V e também em comparação às amostras da Figura 4.5 (que se aproximaram do ideal). O que explica isso é o número de camadas de revestimento, que aumenta a temperatura mais facilmente. Houve diferença das temperaturas inicial e final, pois houve o aumento da temperatura de 3,1°C com tensão aplicada de 4,5 V e 8,3°C com tensão aplicada de 6 V das amostras de 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de Glicerol.

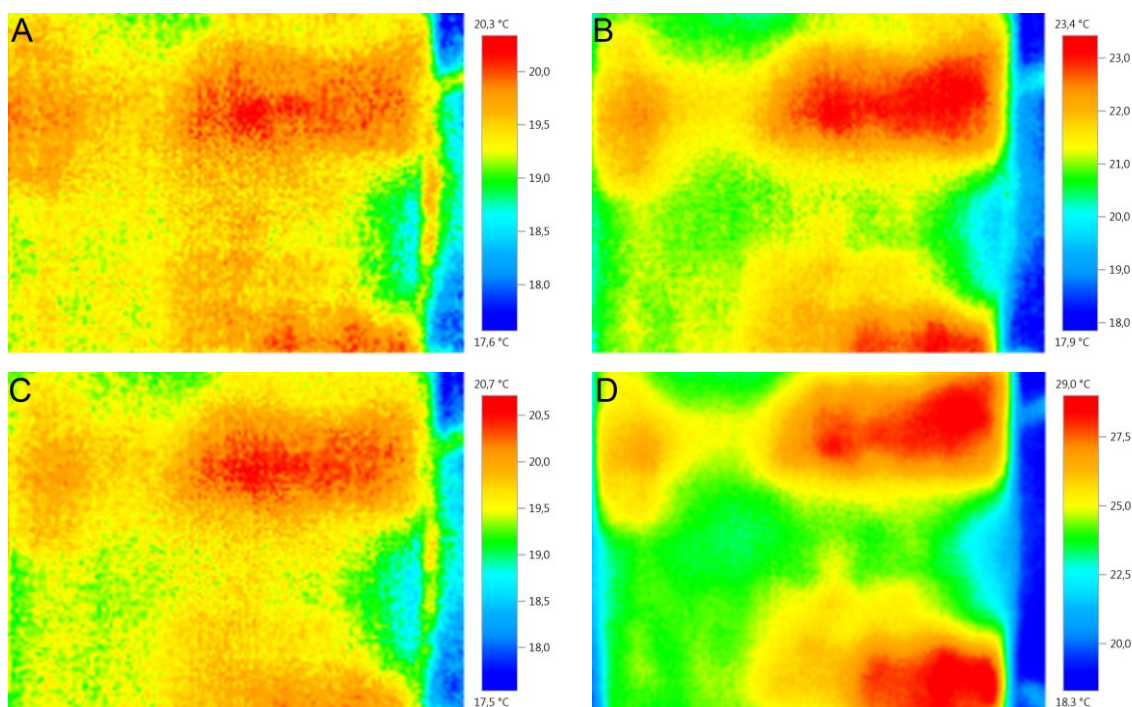


Figura 4.5 Imagens Térmicas do Tecido PA 6.6 Revestido com: (A) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol- 4,5V no Início, (B) 5 Camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol – 4,5V em 10 minutos (C) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol 6V no Início e (D) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol – 6V por 10 minutos.

Na Figura 4.6 estão ilustrados os resultados limite do efeito Joule que corresponde ao limite do autoaquecimento das amostras de tecido PA 6.6 revestido com 1 e 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol, com suas respectivas tensões aplicadas.

Na Figura 4.6 estão ilustradas as fotos térmicas das amostras de PA 6.6 de 1 e 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de Glicerol. Esses ensaios obtiveram os

resultados das temperaturas limites que as amostras pudessem atingir sob determinada tensão aplicada. A tensão máxima que as amostras suportaram antes da degradação foram 43 V para a amostras de 1 camada e 24 V para a amostra com 5 camadas.

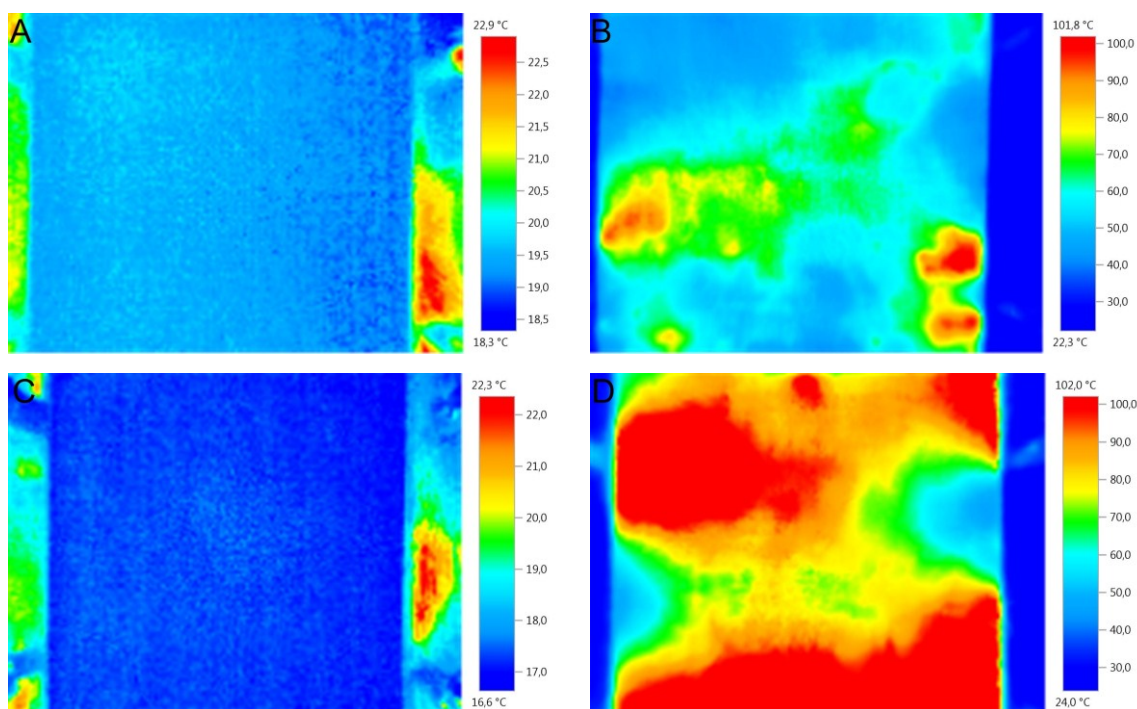


Figura 4.6 Imagens Térmicas do Tecido PA 6.6 Revestido com: (A) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol -43V no Início, (B) 1 Camada da mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol - 43 V por 10 minutos, (C) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol 24V no Início e (D) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% Glicerol - 24V por 10 minutos.

Observa-se que as temperaturas iniciais das amostras foram aproximadamente 22,9°C para 43 V e 22,3°C para 24 V, no final de 10 minutos alcançou-se a temperatura máxima de 101,8°C para a amostra sob tensão de 43V e 102°C para a amostra sob tensão de 24 V. As amostras sofreram um autoaquecimento resistivo elevado, devido à diferença das temperaturas inicial e final, pois houve o aumento da temperatura de 78,9°C e 79,7°C para as amostras de 1 e 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de Glicerol, respectivamente. É necessário ressaltar que a temperatura objetivo desta investigação é a temperatura de conforto térmico fisiológico. Porém, essa investigação obteve resultados de temperatura de até 102°C, que foi a temperatura limite das amostras analisadas. É possível afirmar, ao analisar os resultados, que o que irá

determinar a melhor tensão para atingir a temperatura próxima ao ideal do conforto térmico irá depender da temperatura ambiente e, a partir desse conhecimento, ajustar a melhor tensão a ser aplicada para atingir a temperatura ideal para o conforto térmico. Após esses resultados, sabe-se que é possível obter o autoaquecimento resistivo por meio do efeito Joule nas amostras de tecido PA 6.6 revestido com 1 e 5 camadas da mistura de PEDOT:PSS com 5% de Glicerol. As diferenças nos resultados de efeito Joule nessas amostras estão nas temperaturas resultantes. Ao comparar as amostras revestidas com a mistura de PEDOT:PSS com 5% de glicerol com 1 camada e 5 camadas, sabe-se que a amostra de 1 camada possui o resultado menor de temperatura em relação às amostras de 5 camadas, como é possível visualizar nas Figuras 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5. É possível afirmar que as temperaturas limite das amostras analisadas são iguais (aproximadamente 100°C), porém, com tensão diferente, pois a amostra de 1 camada necessita de 43 V e a amostra de 5 camadas necessita de 24 V para atingir a mesma temperatura limite, conforme ilustrado na Figura 4.6. Além disso, a temperatura desejada é facilmente ajustável pela carga absoluta e a tensão aplicada.

4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Na figura 4.7 é possível visualizar a imagem de alta resolução da amostra de tecido PA 6.6 puro sem o tratamento plasmático (Figura 4.7A) e com tratamento plasmático (Figura 4.7B). A imagem MEV do tecido PA 6.6 puro com tratamento plasmático (Figura 4.7B) mostra que a topografia da fibra foi uniformemente alterada depois de tratamento plasmático na forma de estruturas de ondulação semelhantes de tamanho sub-micron que foram induzidas por ataque plasmático. Vu et al. 2013 e por Oliveira et al. 2014 obtiveram o mesmo resultado acima citado.

Espécies de plasma energético e altamente reativo atacaram a superfície da fibra promovendo a ablação das fibras e induzindo ao aumento da rugosidade da superfície da fibra e propriedades dependentes da hidroflicidade.

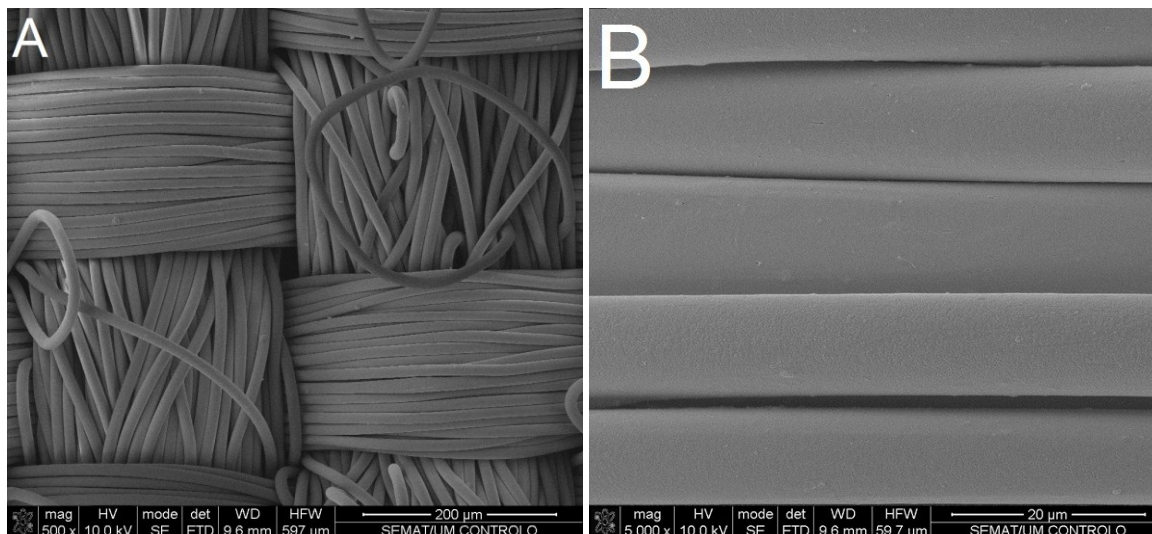


Figura 4.7 Imagens de MEV de fibras Poliamida 6.6: (A) Sem tratamento plasmático e (B) com tratamento plasmático com dosagem de $2,5 \text{ kW} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$.

A cobertura da superfície e a morfologia do revestimento de PEDOT: PSS no tecido PA 6.6 são cruciais para determinar o desempenho resultante (Lin et al. 2015). Na Figura 4.8 é possível visualizar as imagens de alta resolução das amostras do tecido PA 6.6 revestido com 1 e 5 camadas de PEDOT:PSS (controle) e da mistura PEDOT:PSS com 5% de Glicerol (obteve o autoaquecimento resistivo – efeito Joule).

As Figuras 4.8 ilustram as imagens MEV de vista superior do tecido PA 6.6 antes (Figura 4.8A) e depois do tratamento com revestimento PEDOT:PSS e do revestimento da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol. Os tecidos revestidos com 1 camada de PEDOT: PSS mostraram uma cobertura uniforme e lisa da superfície das fibras que conduziu à ausência da morfologia da superfície original (Figura 4.8B). Além disso, com o aumento da camada depositada, a película multicamada compósita montada foi visivelmente detectada e cobriu suavemente toda a superfície do tecido, o que revelou um processo de revestimento bem sucedido (Figura 4.8C). Os tecidos revestidos mantiveram a flexibilidade, podendo ser facilmente dobrados e torcidos, porém, não se manteve a maciez do tecido PA 6.6. Depois de repetidas dobras, o revestimento depositado sobre o tecido PA 6.6 aparentemente danificou, apresentando várias fissuras especialmente no intervalo de entrelaçamento entre os fios de urdidura e de trama. Apesar de essas fissuras serem uniformemente difusas em toda a superfície do tecido PA 6.6, a condutividade elétrica não foi comprometida. A introdução do glicerol no

sistema reduz as fissuras na superfície revestida, bem como a sua profundidade, devido ao efeito plastificante do poliol (Figuras 4.8D e 4.8E). Além disso, o glicerol parece aumentar a quantidade de PEDOT:PSS depositada na superfície do tecido PA 6.6 com algumas fibras sendo completamente cobertas por um revestimento uniforme.

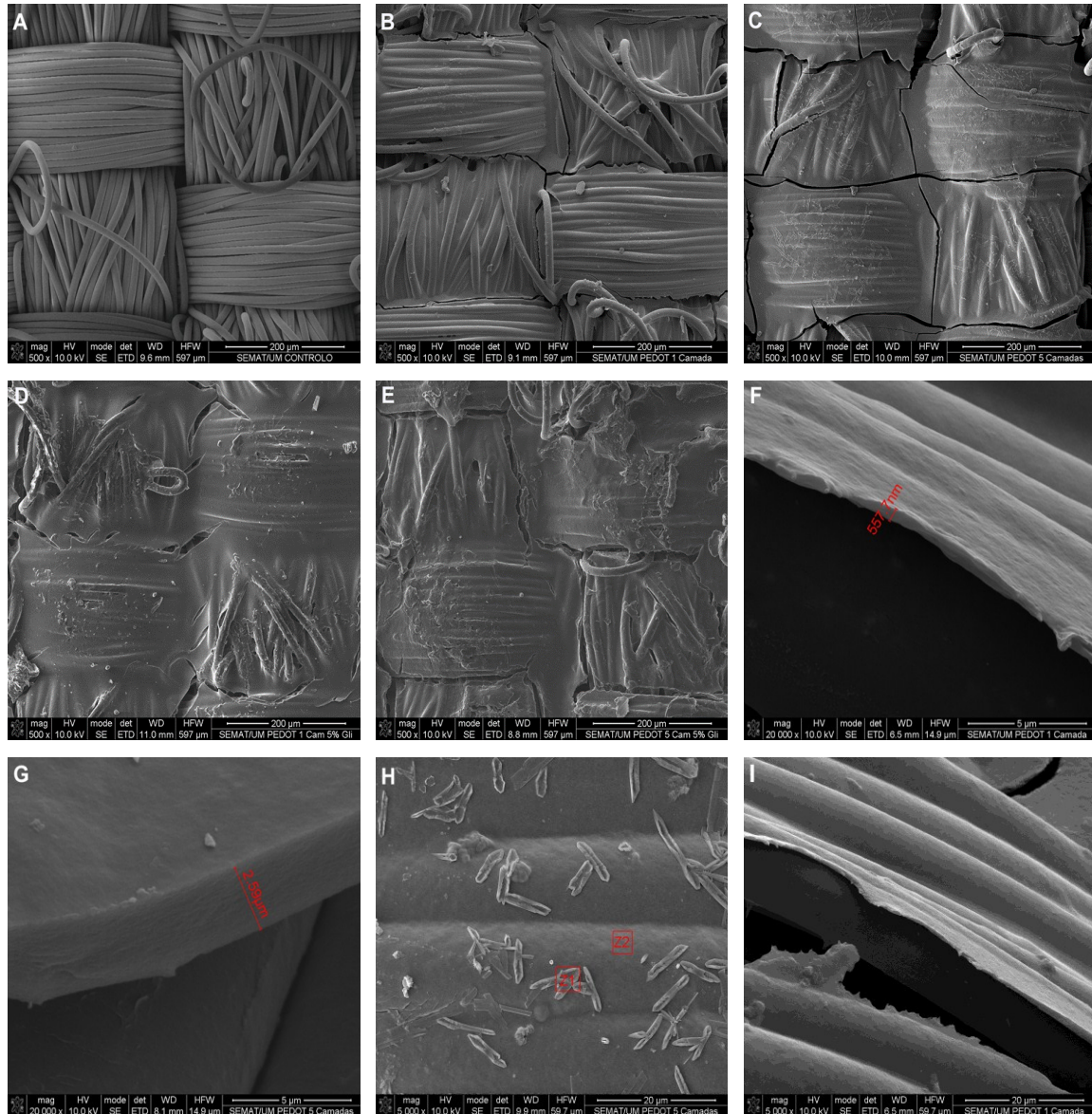


Figura 4.8 Imagens de Alta Resolução do Microscópio Eletrônico de Varredura: (A) Tecido Poliamida 6.6, (B) 1 Camada de PEDOT:PSS, (C) 5 Camadas de PEDOT:PSS, (D) 1 Camada da Mistura PEDOT:PSS com 5% de Glicerol, (E) 5 Camadas da Mistura PEDOT:PSS com 5% de Glicerol, (F) Espessura do PEDOT:PSS com 1 Camada, (G) Espessura do PEDOT:PSS 5 Camadas e (H) Amostra 5 camadas do PEDOT:PSS Detalhe dos pontos da análise EDS, (I) Amostra 1 camada do PEDOT:PSS Detalhe do revestimento na fibra.

A formação de um revestimento PEDOT:PSS uniforme nas fibras PA 6.6 foi verificada (Tabela 4.13 e no Gráfico III.1 no Anexo III) por espectros EDS mostrando o C, O e S com as suas percentagens atômicas em concordância com a composição atômica teoricamente esperada do polímero (Schaubroeck et al. 2016). O mapeamento EDS da amostra de tecido PA 6.6 revestido com PEDOT:PSS indica que o elemento S cobriu uniformemente a área revestida sugerindo a cobertura uniforme do revestimento PEDOT:PSS sobre o tecido (Tabela 4.13 - Z1, Gráfico III.1 no Anexo III; Figura 4.8I). A espessura do revestimento de 1 camada é de cerca de 0,5 μm (Figura 4.8F) e o revestimento de 5 camadas é conseguido por empilhamento camada a camada de PEDOT:PSS mostrando uma espessura total de cerca de 2,5 μm (Figura 4.8G). A amostra de tecido PA 6.6 revestido com 5 camadas mostrou a presença de microcristais PEDOT na superfície de revestimento (Figura 4.8H) com maior teor de enxofre e menor teor de oxigênio (Tabela 4.13 - Z2) do que o revestimento circundante PEDOT:PSS (Tabela 4.13 - Z1). Normalmente, o forte acoplamento eletrostático de PSS emaranhado inibe a cristalização de PEDOT. Assim, PEDOT não forma cristais na região do núcleo da micela na dispersão aquosa mesmo após a adição de co-solventes. No entanto, foi relatada a formação de cristais durante os processos de fabricação de película sólida no momento da evaporação da água (Takano et al. 2012; Wei et al. 2013).

Tabela 4.13 Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do Peso e Porcentagens Atômicas da Superfície da Amostra de 5 Camadas de PEDOT: PSS (Figura 4.8 - H).

Elemento	Z1		Z2	
	Wt %	At %	Wt %	At %
C	43.25	56.25	51.71	66.91
O	31.63	30.88	18.34	17.82
S	17.30	8.43	24.06	11.66
Na	4.07	2.77	3.67	2.48
Ca	2.62	1.02	0.82	0.32
Al	1.13	0.66	1.39	0.80

4.9. Difração de Raio-X (DRX)

No Gráfico 4.14 é possível visualizar os resultados de DRX das amostras de tecido PA 6.6 revestida com 1 e 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol antes e após a análise limite de efeito Joule. Essa análise foi realizada para verificar o que ocorreu após as amostras serem submetidas ao limite de tensão de 43V (1 camada) e 24V (5 camadas) onde atingiram o limite de temperatura de autoaquecimento resistivo de aproximadamente 100°C.

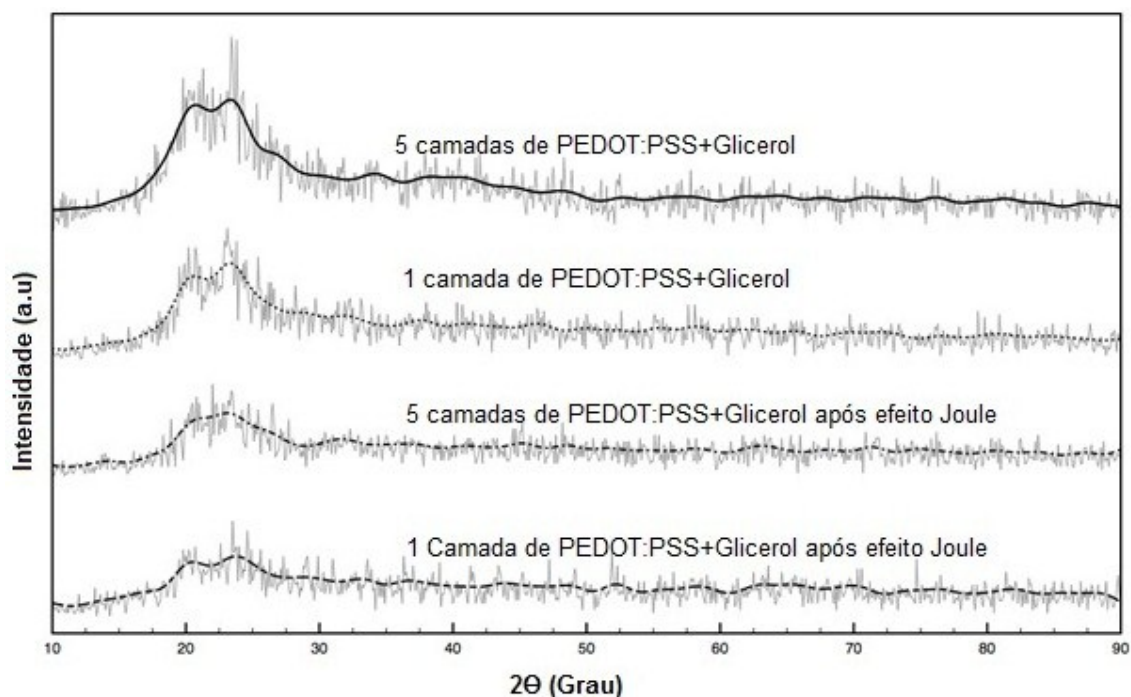


Gráfico 4.14 Análise DRX do tecido PA 6.6 revestido com 1 e 5 camadas da mistura de PEDOT:PSS com 5% de Glicerol antes e após a análise limite de efeito Joule.

Os resultados das análises de DRX ilustradas no Gráfico 4.14 mostra o que ocorreu com as regiões cristalinas antes e depois de as amostras serem expostas a essa tensão limite e, consequentemente, temperatura limite até sua degradação. A amostra com 1 camada e com 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol após a análise de efeito Joule obtiveram o resultado de DRX com menor intensidade dos picos em comparação as amostras antes da análise de efeito Joule. De acordo com esse resultado, é possível afirmar que houve quebra da cadeia cristalina na amostra com menor intensidade de

picos (amostras com 1 camada e com 5 camadas após a análise de efeito Joule). Isso resultou na degradação das amostras e explica o seu limite na análise de efeito Joule. Na Figura 4.9 é possível visualizar as imagens de alta resolução das amostras do tecido PA 6.6 revestido com 1 e 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol após serem submetidas a tensão limite e, consequentemente, temperatura limite em que ocorreu a degradação. Como não há informações na literatura aberta referentes as amostras de tecido poliamida 6.6 revestidas com a mistura de PEDOT:PSS com 5% de Glicerol avaliadas com 43 V e 24 V de tensão aplicada resultando no efeito Joule, a discussão foi feita com relação às amostras desta investigação.

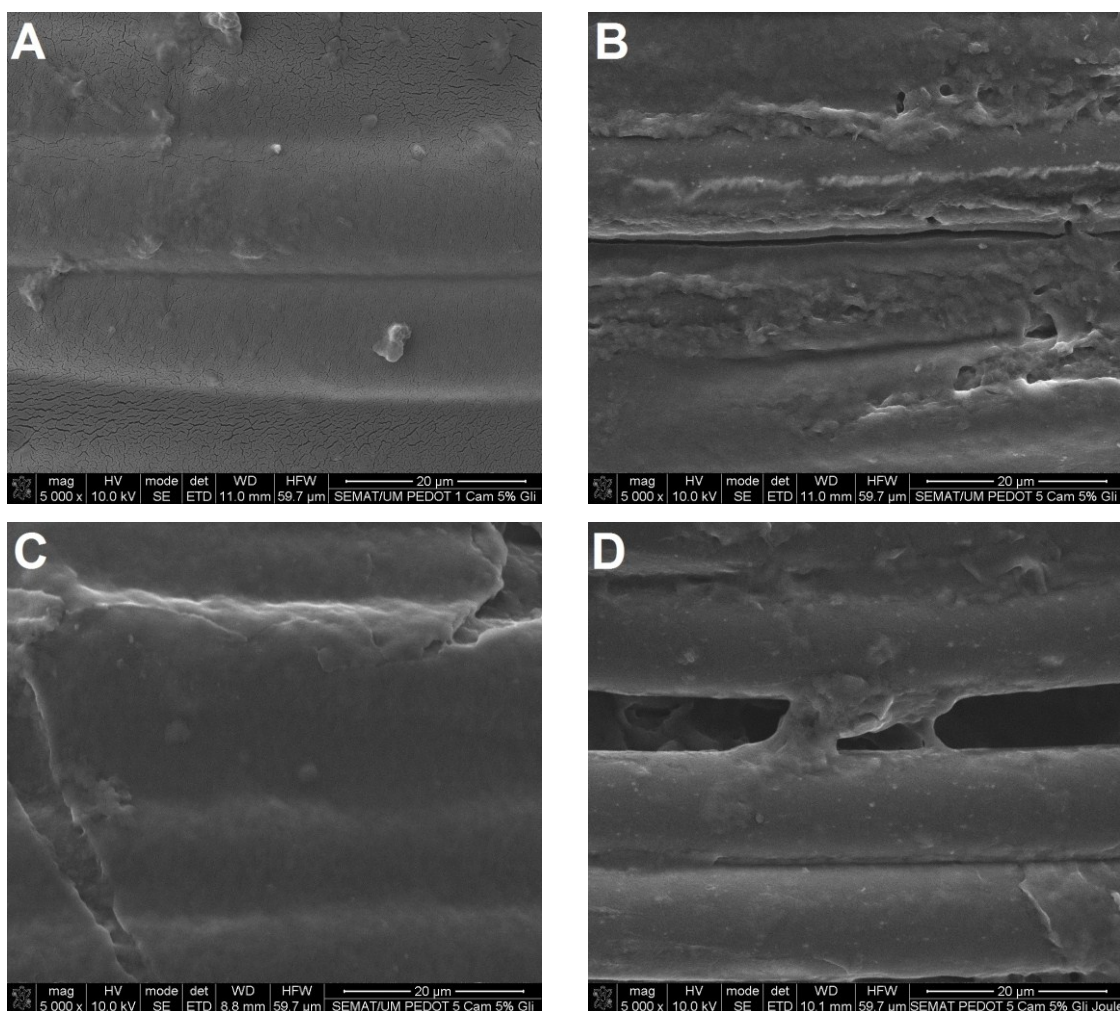


Figura 4.9 Imagens de alta Resolução das amostras com 1 e 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de Glicerol - Antes e Após a Aplicação da Tensão Máxima no Efeito Joule: (A) 1 camada antes da análise de efeito Joule, (B) 1 camada após a análise de efeito Joule, (C) 5 Camadas antes da análise de efeito Joule e (D) 5 Camadas após a análise de efeito Joule.

As figuras 4.9A e 4.9C ilustram as amostras com 1 e 5 camadas, respectivamente, antes da análise limite de efeito Joule e em comparação às figuras 4.9B e 4.9D, que ilustram as amostras com 1 e 5 camadas após a análise limite de efeito Joule (respectivamente). É possível afirmar que, devido ao aparecimento de fissuras nas amostras (após a análise limite de efeito Joule), houve a degradação. Essa degradação ocorreu após a aplicação de tensão de 43 V na amostra 1 camada e 24 V na amostra de 5 camadas da mistura de PEDOT:PSS com 5% de Glicerol. Essas tensões limite fizeram com que as amostras atingissem aproximadamente 100°C e nessa temperatura ocorreu a quebra de cadeias cristalinas e cessou a corrente elétrica. Dessa forma, foi descoberto o limite das amostras em termos de tensão e de temperatura.

5

Conclusão e Perspectivas Futuras

5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1. Conclusões

Com base nos objetivos propostos em relação ao presente estudo, conclui-se que:

1. O tratamento plasmático pode ser usado para modificar a superfície da fibra de poliamida 6.6. promovendo um aumento da rugosidade (verificado nas avaliações de MEV) e também ocasiona modificações a nível químico (análise de FTIR). A tecnologia plasmática DBD torna-se uma técnica emergente que pode ser estudada com mais profundidade para poder ser aplicada no pré-tratamento do tecido para potencializar a condutividade elétrica ao combinar a tecnologia do polímero condutor;
2. A caracterização de espectroscopia via FTIR demonstra que os revestimentos no tecido Poliamida 6.6 foram adequados, visto que houve a identificação de cada amostra revestida e também a identificação da amostra de poliamida 6.6 sem revestimento (PA 6.6 puro) sem o tratamento plasmático e com o tratamento plasmático e mostrou que não houve degradação ou qualquer dano nas amostras após os revestimentos;
3. Na análise DSC houve um aumento nos valores de entalpia, cristalinidade e temperatura de fusão conforme aumenta o número de camadas do PEDOT:PSS e da mistura de PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol. O contrário ocorre com a mistura de PEDOT:PSS com 5% de glicerol pois, conforme aumenta o número de camadas, há uma diminuição nos valores de entalpia, cristalinidade e temperatura de fusão. O tratamento plasmático não influenciou os resultados de DSC;
4. Dentre todos os resultados, o que possui menor resistividade é a mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol com apenas 1 camada no tecido poliamida 6.6 com tratamento plasmático;
5. Na análise de termogravimetria (TGA), as temperaturas de degradação de todas as amostras analisadas são bem maiores do que as utilizadas no revestimento e na análise de efeito Joule, o que garante que não houve degradação na preparação das

amostras, bem como quando as amostras foram submetidas ao autoaquecimento resistivo. Esse resultado é confirmado nas imagens de alta resolução (MEV);

6. É possível afirmar, de acordo com os resultados de Espectroscopia de Impedância (EIS) e das curvas de Voltametria Cíclica (VC), que a amostra com 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% glicerol apresenta melhor comportamento capacitivo e um comportamento mais resistente, que resulta em uma capacidade maior de armazenamento de energia elétrica com maior estabilidade dentre todas amostras analisadas;
7. Ao analisar os resultados no efeito Joule (autoaquecimento resistivo), conclui-se que o que irá determinar a melhor tensão para atingir a temperatura próxima ao ideal, que é a do conforto térmico, será a temperatura ambiente e, a partir desse conhecimento, ajustar a melhor tensão a ser aplicada para atingir a temperatura ideal para o conforto térmico. Após os resultados obtidos no efeito Joule, sabe-se que é possível obter o autoaquecimento resistivo nas amostras de tecido PA 6.6 revestido com 1 e 5 camadas da mistura de PEDOT:PSS com 5% de Glicerol. As diferenças nos resultados de efeito Joule nessas amostras estão nas temperaturas resultantes. Ao comparar as amostras revestidas com a mistura de PEDOT:PSS com 5% de glicerol com 1 camada e 5 camadas, sabe-se que a amostra de 1 camada possui o resultado menor de temperatura em relação às amostras de 5 camadas. É possível afirmar que as temperaturas limite das amostras analisadas são iguais (aproximadamente 100°C), porém, com aplicação de tensão diferente, pois a amostra de 1 camada necessita de 43 V e a amostra de 5 camadas necessita de 24 V para atingir a mesma temperatura limite. Além disso, a temperatura desejada é facilmente ajustável pela carga absoluta e a tensão aplicada;
8. As análises de MEV e DRX confirmam que houve a degradação das amostras de tecido polimida 6.6 revestido com 1 e 5 camadas da mistura PEDOT:PSS após atingirem a temperatura de 100°C no efeito Joule e, dessa forma, obteve-se o conhecimento do limite de tensão a ser aplicado nas amostras acima citadas.

Com base nos resultados experimentais, a simplicidade do processo de revestimento e os resultados de autoaquecimento resistivo alcançados com as amostras de tecido poliamida 6.6 revestidos com 1 e 5 camadas da mistura do polímero condutor PEDOT:PSS com 5% de Glicerol, conclui-se que a utilização de tecidos têxteis com a

função de autoaquecimento resistivo possui um potencial muito promissor, inclusive para utilização em tecidos vestuário (forro), com também em tecidos técnicos.

5.2. Perspectivas Futuras

Tendo como base os resultados obtidos neste trabalho, as seguintes sugestões para trabalhos futuros foram definidas:

- Investigar o melhor tipo de bateria interligada à amostra de poliamida 6.6 revestida com a mistura do polímero condutor PEDOT:PSS com 5% Glicerol, que obteve o melhor resultado de autoaquecimento resistivo;
- Pesquisar a viabilidade econômica do processo de revestimento da poliamida 6.6 com a mistura do polímero condutor PEDOT:PSS com 5% Glicerol;
- Ampliar a faixa de concentração de glicerol no PEDOT:PSS para estudar a diminuição da tensão a ser aplicada, considerando a bateria a ser utilizada no protótipo;
- Estudar o tempo de duração da bateria no protótipo de acordo com a tensão aplicada e a temperatura desejada;
- Investigar o autoaquecimento resistivo utilizando o revestimento em outras fibras têxteis com a mistura do polímero condutor PEDOT:PSS com várias concentrações de Glicerol;
- Confeccionar um protótipo interligado a uma bateria e estudar o efeito Joule (autoaquecimento resistivo) com variações de temperatura;
- Utilizar a amostra de poliamida 6.6 revestida com a mistura do polímero condutor PEDOT:PSS com 5% Glicerol, que obteve o melhor resultado de autoaquecimento resistivo, e investigar a aplicação final, por exemplo, em assentos de carro, roupas aquecidas e anti-congelamento.

6

Referências

Bibliográficas

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKERFELDT, M., STRAAT, M. & WALKENSTROM, P. 2013a. Electrically conductive textile coating with a PEDOT-PSS dispersion and a polyurethane binder. *Textile Research Journal*, 83, pp. 618-627.
- AKERFELDT, M., STRAAT, M. & WALKENSTROM, P. 2013b. Influence of coating parameters on textile and electrical properties of a poly(3,4-ethylene dioxothiophene): poly(styrene sulfonate)/polyurethane-coated textile. *Textile Research Journal*, 83, pp. 2164-2176.
- ANDRADE FILHO, J. F. & SANTOS, L. F. 1987. Introdução à tecnologia têxtil. CETIQT/SENAI. Rio de Janeiro: CETIQT/SENAI, v.3, pp. 45-110.
- ARAÚJO, M., CASTRO, E.M.M. 1984. Manual de engenharia têxtil. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, v.2, pp.695-1634.
- BABU, K. F., NARAYANAN, T. N. & KULANDAINATHAN, M. A. 2014. Molecular Motions Aided Thermally Responsive Biocompatible Textile Pads. *Advanced Materials Interfaces*, v.1, p.p 1-6.
- BASHIR, T., ALI, M., CHO, S. -W., PERSSON, N. -K. & SKRIFVARS, M. 2013. OCVD polymerization of PEDOT: effect of pre-treatment steps on PEDOT-coated conductive fibers and a morphological study of PEDOT distribution on textile yarns. *Polymers for Advanced Technologies*, 24, pp. 210-219.
- BASHIR, T., ALI, M., PERSSON, N.-K., RAMAMOORTHY, S. K. & SKRIFVARS, M. 2014a. Stretch sensing properties of conductive knitted structures of PEDOT-coated viscose and polyester yarns. *Textile Research Journal*, 84, pp. 323-334.
- BASHIR, T., FAST, L., SKRIFVARS, M. & PERSSON, N.-K. 2012a. Electrical resistance measurement methods and electrical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-coated conductive fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 124, pp. 2954-2961.
- BASHIR, T., NAEEM, J., SKRIFVARS, M. & PERSSON, N.-K. 2014b. Synthesis of electro-active membranes by chemical vapor deposition (CVD) process. *Polymers for Advanced Technologies*, 25, pp. 1501-1508.

- BASHIR, T., SKRIFVARS, M. & PERSSON, N.-K. 2012b. Synthesis of high performance, conductive PEDOT-coated polyester yarns by OCVD technique. *Polymers for Advanced Technologies*, 23, pp. 611-617.
- BROEGA, A. C. & SILVA, M. E. 2010. O conforto total do vestuário: design para os cinco sentidos. *Jornal Article - Faculdade de Design e Comunicação. Universidade de Palermo*. pp. 29-226.
- CARNEIRO, N., SOUTO, A. P., NOGUEIRA, C., MADUREIRA, A., KREBS, C. & COOPER, S. 2005. Half Bleaching of Cotton Materials using Corona discharge; *Jornal of Natural fibres*; v. 2, 4, pp. 53-65.
- CORBOMAN, B.P. 1983. *Textiles, fiber to fabrics*. 6º ed. Singapore: McGraw-Hill International Editions, pp. 541-545.
- CORRADINI, E.; IMAM, S. H.; AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. C. 2009. Effect of Coconut, Sisal and Jute Fibers on the Properties of Starch/Gluten/Glycerol Matrix. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 17, pp. 1-9.
- DAS, T. K. & PRUSTY, S. 2012. Review on Conducting Polymers and Their Applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51, pp. 1487-1500.
- DAOUD, W. A., XIN, J. H. & SZETO, Y. S. 2005. Polyethylenedioxythiophene coatings for humidity, temperature and strain sensing polyamide fibers. *Sensors and Actuators B*, 109, pp. 329-333.
- DIYAF, A. G., MATHER, R. R. & WILSON, J. I. B. 2014. Contacts on polyester textile as a flexible substrate for solar cells. *Iet Renewable Power Generation*, 8, pp. 444-450.
- DEKKER, M. 1986. "Handbook of Conducting Polymers", 1.A. SKOTHEIM Ed., Vol. 1 e 2, New York.
- DUMITRASKU, N. & BORCIA, C. 2006. Adhesion properties of polyamide-6 fibres treated by dielectric barrier discharge. *Surface & Coatings Technology*, v. 201, pp. 1117-1123.
- EADIE, L. & GHOSH, K.T. 2011. Biomimicry in textiles: past, present and potential. An overview. *Journal of the Royal Society Interface*, 8(59), pp. 761-775.
- FANG, J., WANG, X. & LIN, T. 2013. Nanofibrous p-n Junction and Its Rectifying Characteristics. *Journal of Nanomaterials*.

- FERREIRA, A. J. S., FERREIRA, F. B. N. & OLIVEIRA, F. R. 2014. Têxteis Inteligentes – Uma breve revisão da literatura. *Revista Design, Inovação e Gestão Estratégica (REDIGE)*, 2, pp. 2-22.
- GACÉN, J. & GACÉN, I. 2003. Fibras de alta tecnologia - Universidade Politécnica de Catalunya – Espanha Tradução: PACHECO, A. S. – ABQCT - Química Têxtil - nº 71/junho, pp. 17-34.
- GROENENDAAL, B. L., JONAS, F., FREITAG, D., PIELARTZIK, H. & REYNOLDS, J. R. 2000. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future. *Advanced Materials*, 12, pp. 481-494.
- FILGUEIRAS, A. P. A. 2008. Optimização do design total de malhas multifuncionais para utilização em vestuário desportivo. [Tese de Doutorado]. Guimarães, Portugal: Universidade do Minho.
- GU, F., HE, J., LI, R., LIU, Y. & WEN, F. Manufacturing composite conductive fabric using in-situ polymerization by pre-treating nylon fabric with acid solution, immersing above fabric into mixed solution e.g. iron chloride and 3,4-ethylenedioxythiophene and washing product. CN102808327-A CN10303170 23 Aug 2012 CN102808327-B CN10303170 23 Aug 2012.
- GULRAJANI, M.L. & GUPTA, D. 2011. Emerging Techniques for Functional Finishing of Textiles, *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, v. 36, pp.388-397.
- GUILLEN, G. 1987, Fibras de Poliamida, Universitat Politècnica de Catalunya, Terrassa, pp. 28-95.
- HOSIER, I. L., VAUGHAN, A. S., PATEL, D., SUTTON, S. J. & SWINGLER, S. G. 2001. Morphology and electrical conductivity in polyaniline/polyolefin blends. *Ieee Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 8, pp. 698-704.
- IMAI, T., SHIBAYAMA, N., TAKAMATSU, S., SHIRAISHI, K., MARUMOTO, K. & ITOH, T. 2013. High-Speed Coating Method for Photovoltaic Textiles with Closed-Type Die Coater. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 52.
- IRWIN, M. D., ROBERSON, D. A., OLIVAS, R. I., WICKER, R. B. & MACDONALD, E. 2011. Conductive Polymer-Coated Threads as Electrical Interconnects in e-Textiles. *Fibers and Polymers*, 12, pp. 904-910.
- ITOH, T. 2013. Continuous Process for Large-area Flexible MEMS, in: P. Vincenzini, L. Lorenzelli (Eds.) *Next Generation Micro/Nano Systems*, pp. 9-14.

- JALAL UDDIN, A. 2010. 9 - Novel technical textile yarns. In: ALAGIRUSAMY, R. & DAS, A. (eds.) Technical Textile Yarns. Woodhead Publishing, pp. 259-297.
- JONAS, F. & SCHRADER, L. 1991. CONDUCTIVE MODIFICATIONS OF POLYMERS WITH POLYPYRROLES AND POLYTHIOPHENES. *Synthetic Metals*, 41, pp. 831-836.
- KNITTEL, D. & SCHOLLMMEYER, E. 2009. Electrically high-conductive textiles. *Synthetic Metals*, 159, pp 1433-1437.
- KIRCHMEYER, S. & REUTER, K. 2005. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Journal of Materials Chemistry*, 15, pp. 2077-2088.
- LANG, U.; NAUJOKS, N.; DUAL, J. 2009. Mechanical Characterization of Pedot:Pss Thin Films. *Synthetic Metals*, v. 159, pp. 473-479.
- LAVORGNA, M.; PISCITELLI, F.; MANGIACAPRA, P.; BUONOCORE, G. G. 2010. Study of the Combined Effect of Both Clay and Glycerol Plasticizer on the Properties of Chitosan Films. *Carbohydrate Polymers*, v. 82, pp. 291-298.
- LIN, Y. J., NI, W. S., LEE, J. Y. 2015. Effect of incorporation of ethylene glycol into PEDOT:PSS on electron phonon coupling and conductivity. *Journal of Applied Physics*, v. 117, n. 21, pp. 215501.
- MAIA, D. J., DE PAOLI, M. A., ALVES, O. L., ZARBIN, A. J. G. & DAS NEVES, S. 2000. Conductive polymer synthesis in solid host matrices. *Quimica Nova*, 23, pp. 204-215.
- MANO, E.B. & MENDES, L.C. 2010. Introdução a Polímeros. Editora Blücher, 2ª Edição, 4ª Reimpressão, São Paulo.
- MARIMBA, A., CARNEIRO, N. & SOUTO, A. P. 1998. Tratamento Plasma e Corona sobre Materiais Têxteis, *Nova Têxtil* nº 47, pp. 44.
- MATTOSO, L. H. C., FERREIRA, M. S., OLIVEIRA, J. & OSVALDO, N. 1994. Filmes de Langmuir-Blodgett de Polímeros Condutores. *Polímeros Ciência e Tecnologia* nº 2, v. 4, pp. 23-34.
- MATTOSO, L.H.C. 1996. Polianilina: Síntese, Estrutura e Propriedades. *Química Nova*. São Carlos, SP, Brasil. v.19, n.4, pp.388-399,
- MEDEIROS, E. S., OLIVEIRA, J. E., CONSOLIN-FILHO, N., PATERNO, L. G. & MATTOSO, L. H. C. 2012. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1:

- Introdução aos Polímeros Condutores. Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP), 63, pp. 62-77.
- MIURA, H., FUKUYAMA, Y., SUNDA, T., LIN, B., ZHOU, J., TAKIZAWA, J., OHMORI, A. & KIMURA, M. 2014. Foldable Textile Electronic Devices Using All-Organic Conductive Fibers. *Advanced Engineering Materials*, 16, pp. 550-555.
- MOLINA, J., DEL RIO, A. L., BONASTRE, J. & CASES, F. 2009. Electrochemical Polymerisation of Aniline on Conducting Textiles of Polyester Covered with Polypyrrole/Aqsa. *European Polymer Journal*, 45, pp. 1302-1315.
- MONCRIFF, R.W. 1975. *Man-Made fibres*, 6th ed., London: Newnes-Butterworths, pp. 1094.
- MORAES, C. M. 2010. Estudo da difusão de corantes reativos em tecido de algodão. Dissertação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.
- MURRAY, R. W. 1992. *Techniques of Chemistry - Molecular Design of Electrodes Surfaces*. J. Wiley & Sons Inc., N.York, Vol. 22, cap. IX.
- ODHIAMBO, S., DE MEY, G., HERTLEER, C. & VAN LANGENHOVE, L. 2014a. Reliability Testing of Pedot:Pss Capacitors Integrated Into Textile Fabrics. *Eksploatacja I Niezawodnosc-Maintenance and Reliability*, 16, pp. 447-451.
- ODHIAMBO, S., DE MEY, G., HERTLEER, C., SCHWARZ, A. & VAN LANGENHOVE, L. 2014b. Discharge characteristics of poly(3,4-ethylene dioxythiophene): poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) textile batteries; comparison of silver coated yarn electrode devices and pure stainless steel filament yarn electrode devices, *Textile Research Journal*, 84, pp. 347-354.
- OLIVEIRA, F. R.; SOUTO, P. & CARNEIRO, N. 2010. Aplicação de Descarga Plasmática de Dupla Barreira Dielétrica (DBD) em Fibras Têxteis Hidrófobas - Estudo da Força Colorística. *Revista de Design, Inovação e Gestão Estratégica (REDIGE)*. Senai - Cetiqt, v.1, n.1, pp. 127 - 140.
- OLIVEIRA, F. R.; ZILLE A. & SOUTO, P. 2014. Dyeing mechanism and optimization of polyamide 6,6 functionalized with double barrier discharge (DBD) plasma in air. *Applied Surface Science*, 293, pp. 177– 186.
- OPWIS, K., KNITTEL, D. & GUTMANN, J. S. 2012. Oxidative in situ deposition of conductive PEDOT:PTSA on textile substrates and their application as textile heating element. *Synthetic Metals*, 162, pp. 1912-1918.

- PATOLE, A.; VENTURA, I. A.; LUBINEAU, G. 2015. Thermal Conductivity and Stability of a Three-Phase Blend of Carbon Nanotubes, Conductive Polymer, and Silver Nanoparticles Incorporated into Polycarbonate Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132.
- PRABAHARAN, S. R. S.; VIMALA, R. & ZAINAL, Z. 2006. Nanostructured Mesoporous Carbon as Electrodes for Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 161, pp. 730-736.
- RAHIMI, M. H., PARVINZADEH, M., NAVID, M. Y. & AHMADI, S. 2011. Thermal Characterization and Flammability of Polyester Fiber Coated with Nonionic and Cationic Softeners. *Journal of Surfactants and Detergents*, 14, pp. 595-603.
- RANNOU, P. & NECHTSCHIEIN, M. 1998. PANI-CSA films: ageing and kinetics of conductivity degradations. *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique*, 95, pp.1410-1413.
- RAKOWSKI, W. 1997, Plasma treatment of wool today. Part 1 – Fibre properties, spinning and shrinkproofing, *JSDC Volume* 113.
- REIMSCHUESSEL, H. K. 1989. Polyamide Fibers In: *Handbook of Fiber Chemistry*.
- REZENDE, R. F. M. C., MARTIN, I. M. & DE PAOLI, M. A. 2000. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiação Eletromagnéticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. São Paulo, Brasil. v.10, n.3, pp.130-137.
- RIBEIRO, L. G. 1984. Introdução à tecnologia têxtil. CETIQT/SENAI. Rio de Janeiro: CETIQT/SENAI, pp. 1-214.
- ROTH, J. R. 1995. *Industrial Plasma Engineering: Principles*. Filadélfia: Instituto de Física de Bristol, v1.
- SAENZ-COGOLLO, J. F., PAU, M., FRABONI, B. & BONFIGLIO, A. 2016. Pressure Mapping Mat for Tele-Home Care Applications. *Sensors*, v 16, pp. 2-18.
- SANCHES, J. C. 2004. As aplicações do plasma nos processos têxteis de tingimento e acabamento 1ª parte - Fibras naturais; *Química Têxtil* - n° 77.
- SCHAUBROECK, D.; DE SMET, J.; WILLEMS, W.; COOLS, P.; DE GEYTER, N.; MORENT, R.; DE SMET, H.; VAN STEENBEERGE, G. 2016. Surface Analysis of the Selective Excimer Laser Patterning of a Thin Pedot:Pss Film on Flexible Polymer Films. *Applied Surface Science*, v. 376, pp. 151-160.

- SEYEDIN, S., RAZAL, J. M., INNIS, P. C., JEIRANIKHAMENEH, A., BEIRNE, S. & G.G. WALLACE, G. G. 2015. Knitted Strain Sensor Textiles of Highly Conductive All-Polymeric Fibers, *Acs Applied Materials & Interfaces*, v. 7, pp. 21150-21158.
- SHACKLETTE, L. W., HAN, C. C. & LULY, M. H. 1993. Polyaniline blends in thermoplastics. *Synthetic Metals*, 57, pp. 3532-3537.
- SU, F. H. & MIAO, M. H. 2014. Flexible, high performance Two-Ply Yarn Supercapacitors based on irradiated Carbon Nanotube Yarn and PEDOT/PSS. *Electrochemical Acta*, 127, pp. 433-438.
- SHISHOO, R. 2007, Plasma technologies for textiles, Woodhead Publishing Limited in association with The Textile Institute, Cambridge.
- STEVENS, M. P. 1999, Polymer Chemistry – An Introduction. Oxford University Press, New York, pp. 263- 264.
- SU, F. H. & MIAO, M. H. 2014. Flexible, high performance Two-Ply Yarn Supercapacitors based on irradiated Carbon Nanotube Yarn and PEDOT/PSS. *Electrochimica Acta*, 127, pp. 433-438.
- TAKAMATSU, S., KOBAYASHI, T., SHIBAYAMA, N., MIYAKE, K. & ITOH, T. 2012. Fabric pressure sensor array fabricated with die-coating and weaving techniques. *Sensors and Actuators a-Physical*, 184, pp. 57-63.
- TAKANO, T.; MASUNAGA, H.; FUJIWARA, A.; OKUZAKI, H.; SASAKI, T. 2012. Pedot Nanocrystal in Highly Conductive Pedot:Pss Polymer Films. *Macromolecules*, v. 45, pp. 3859-3865.
- TAO, X., KONCAR, V. & DUFOUR, C. 2012. Realization of fibrous electrochemical transistors and textile electronic circuits. *Actualite Chimique*, pp. 65-68.
- TSUKADA, S., NAKASHIMA, H. & TORIMITSU, K. 2012. Conductive Polymer Combined Silk Fiber Bundle for Bioelectrical Signal Recording. *Plos One*, 7.
- VENTURA S., CARNEIRO N., SOUTO A. P., GOWRI. S. 2011. Acabamentos de têxteis multifuncionais com nanocompósitos poliméricos. APETT. <http://hdl.handle.net/1822/15664>.
- VOSGUERITCHIAN, M., LIPOMI, D. J. & BAO, Z. 2012. Highly Conductive and Transparent PEDOT:PSS Films with a Fluorosurfactant for Stretchable and

- Flexible Transparent Electrodes. *Advanced Functional Materials*, v. 22, pp. 421-428.
- VU, N. K.; ZILLE, A.; OLIVEIRA, F. R.; CARNEIRO, N.; SOUTO, A. P. 2013. Effect of Particle Size on Silver Nanoparticle Deposition onto Dielectric Barrier Discharge (Dbd) Plasma Functionalized Polyamide Fabric. *Plasma Processes and Polymers*, v. 10, pp. 285-296.
- WANG, H. X., ZHOU, H., GESTOS, A., FANG, J., NIU, H. T., DING, J. & LIN, T. 2013. Robust, electro-conductive, self-healing superamphiphobic fabric prepared by one-step vapour-phase polymerisation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in the presence of fluorinated decyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and fluorinated alkyl silane. *Soft Matter*, 9, pp. 277-282.
- WEI, D., COTTON, D. & RYHANEN, T. 2012. All-Solid-State Textile Batteries Made from Nano-Emulsion Conducting Polymer Inks for Wearable Electronics. *Nanomaterials*, 2, pp. 268-274.
- WEI, Q.; MUKAIDA, M.; NAITOH, Y.; ISHIDA, T. 2013. Morphological Change and Mobility Enhancement in Pedot:Pss by Adding Co-Solvents. *Advanced Materials*, v. 25, pp. 2831-2836.
- YAMASHITA, T., KHUMPUANG, S., MIYAKE, K. & ITOH, T. 2014a. Characterization of Contact Structure for Woven Electronic Textile Using Conductive Polymer Micro-Cantilever Array. *Electronics and Communications in Japan*, 97, pp. 48-53.
- YAMASHITA, T., TAKAMATSU, S., MIYAKE, K. & ITOH, T. 2013. Fabrication and evaluation of a conductive polymer coated elastomer contact structure for woven electronic textile. *Sensors and Actuators a-Physical*, 195, pp. 213-218.
- YAMASHITA, T., TAKAMATSU, S., MIYAKE, K. & ITOH, T. 2014b. Antistiction technique using elastomer contact structure in woven electronic textiles. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53.
- YANG, J. P., RANNOU, P., PLANES, J., PRON, A. & NECHTSCHIEIN, M. 1998. Preparation of low density polyethylene-based polyaniline conducting polymer composites with low percolation threshold via extrusion. *Synthetic Metals*, 93, pp. 169-173.

- YIP, J. et al. Study of physico-chemical surface treatments on dyeing properties of polyamides. Part 1: Effect of tetrafluoromethane low temperature plasma. *Coloration Technology*, v. 118, n. 1, p. 26-30, 2002 2002. ISSN 1472-3581. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000174035400006 >.
- YUE, B. B., WANG, C. Y., DING, X., WALLACE, G. G. 2012. Polypyrrole Coated Nylon Lycra Fabric as Stretchable Electrode for Supercapacitor Applications. *Electrochimica Acta*, 68, pp. 18-24.
- ZHOU, J.; AGUILAR VENTURA, I.; LUBINEAU, G. 2014. Probing the Role of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)/Poly(Styrenesulfonate)-Coated Multiwalled Carbon Nanotubes in the Thermal and Mechanical Properties of Polycarbonate Nanocomposites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, pp. 3539-3549.
- ZHOU, J., ANJUM, D. H., CHEN, L., XU, X., VENTURA, I. A., JIANG, L. & LUBINEAU, G. 2014. The Temperature-Dependent Microstructure of Pedot/Pss Films: Insights from Morphological, Mechanical and Electrical Analyses. *J. Mater. Chem. C*, v.2, pp. 9903-9910.
- ZHOU, J., MULLE, M., ZHANG, Y., XU, X., LI, E. Q., HAN, F., THORODDSEN, S. T. & LUBINEAU, G. 2016. High-ampacity conductive polymer microfibers as fast response wearable heaters and electromechanical actuators. *Journal of Materials Chemistry C*, 4, pp. 1238-1249.
- ZHOU, J.; KIMURA, M. 2011. Electromechanical Actuation of Highly Conductive Pedot/Pss-Coated Cellulose Papers. *Sen-I Gakkaishi*, v. 67, pp.125-131.
- ZILBERMAN, M., SIEGMANN, A. & NARKIS, M. 1998. Polyaniline containing ternary immiscible polymer blends: A melt processable conductive system. 43rd International Sampe Symposium and Exhibition on Materials and Process Affordability - Keys to the Future, Vol 43, pp. 528-539.
- ZILBERMAN, M., TITELMAN, G. I., SIEGMANN, A., HABA, Y., NARKIS, M. & ALPERSTEIN, D. 1997. Conductive blends of thermally dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline with thermoplastic polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 66, pp. 243-253.

Anexos

ANEXO I - Análise térmica de DSC

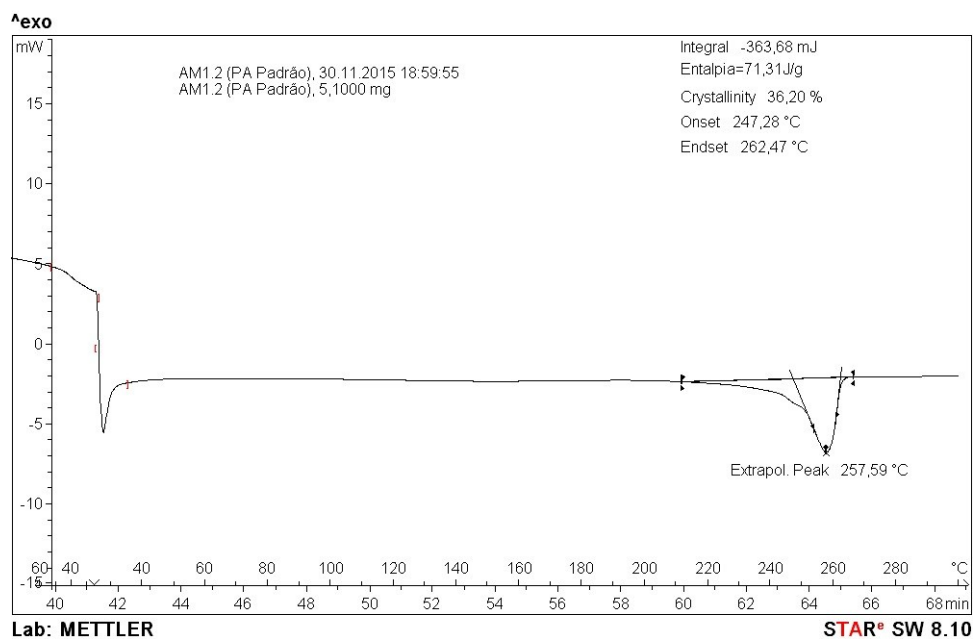


Gráfico I.1. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 puro sem tratamento plasmático (grupo 1).

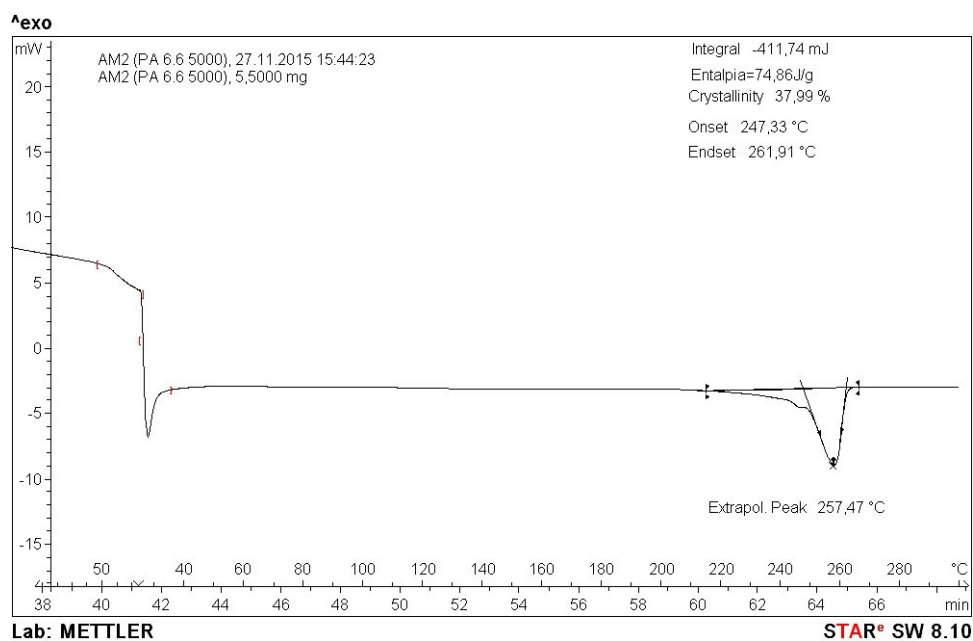


Gráfico I.2. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 puro com tratamento plasmático (grupo 2).

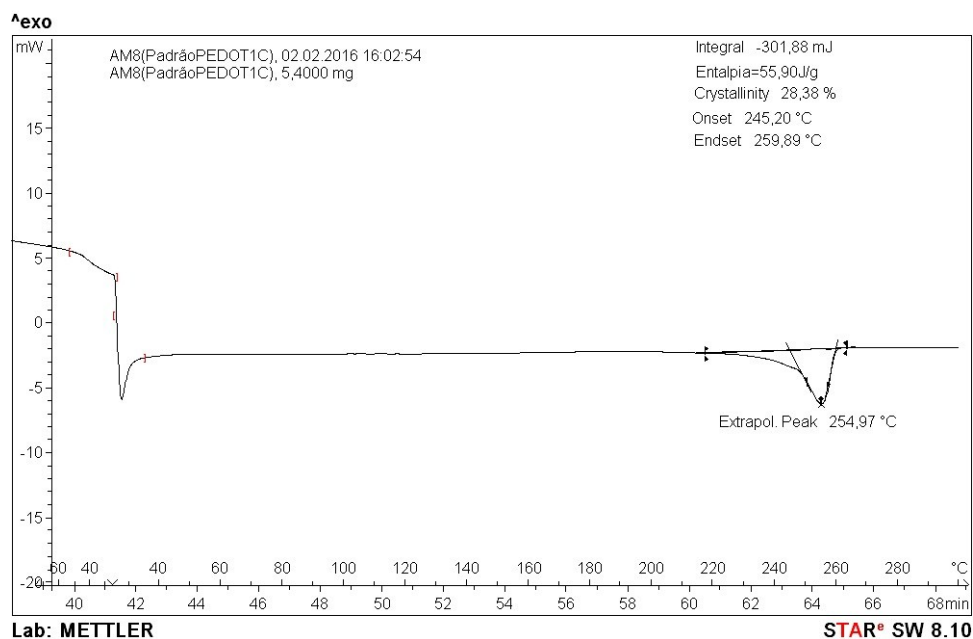


Gráfico I.3. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 1 camada de PEDOT:PSS sem tratamento plasmático (grupo 1).

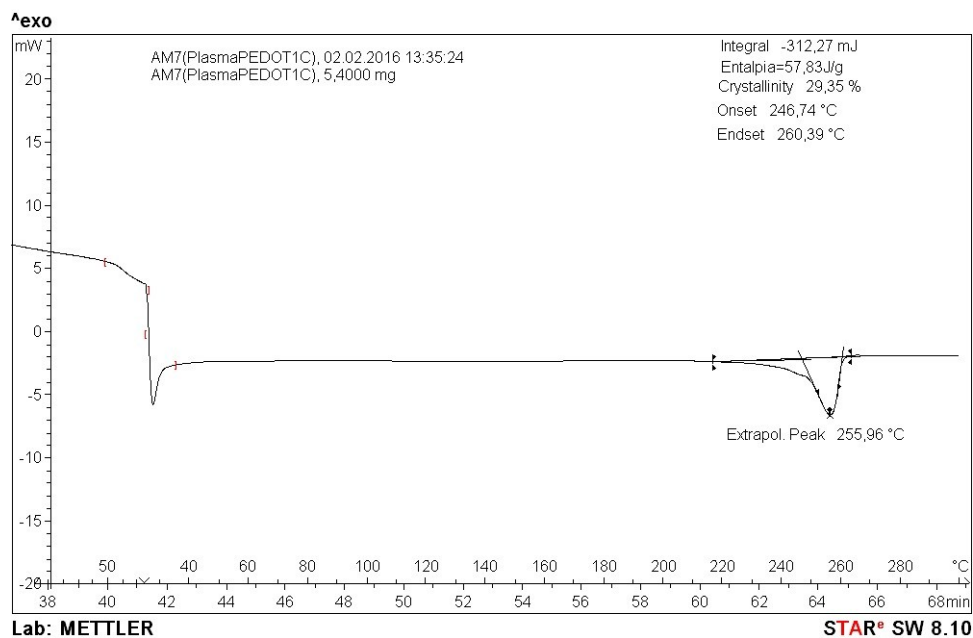


Gráfico I.4. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 1 camada de PEDOT:PSS com tratamento plasmático (grupo 2).

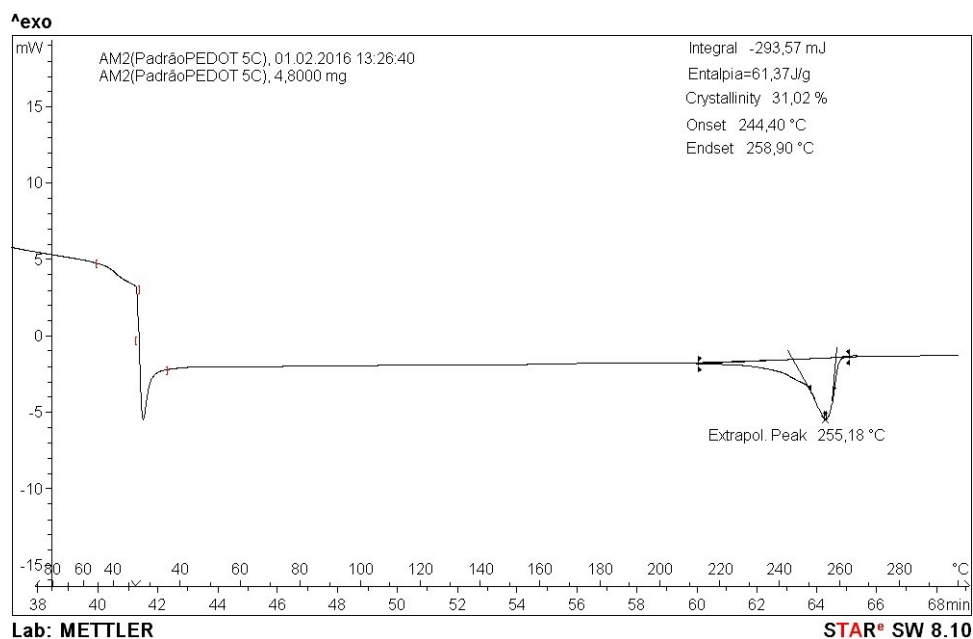


Gráfico I.5. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 5 camadas de PEDOT:PSS sem tratamento plasmático (grupo 1).

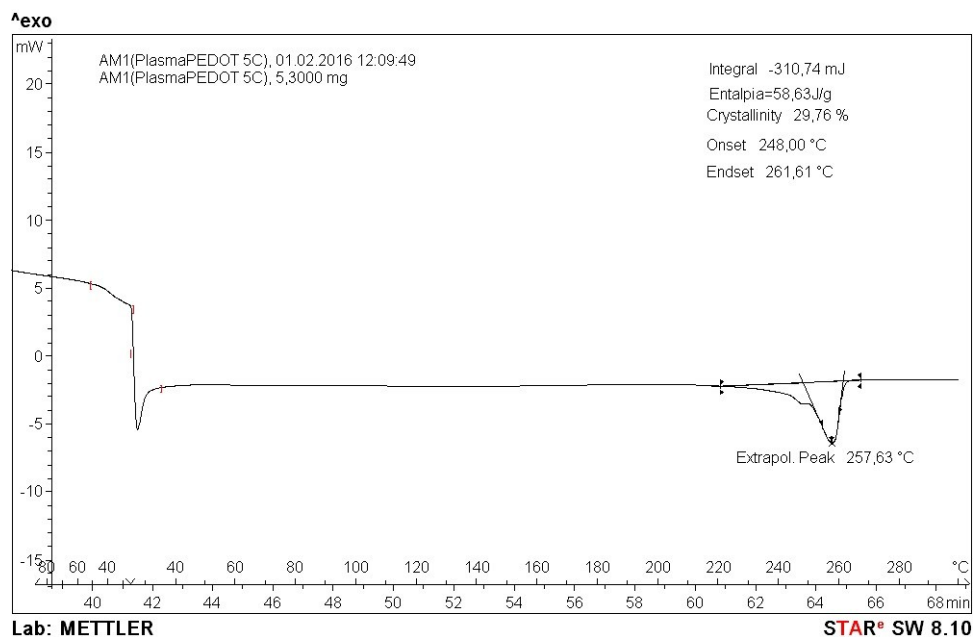


Gráfico I.6. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 5 camadas de PEDOT:PSS com tratamento plasmático (grupo 2).

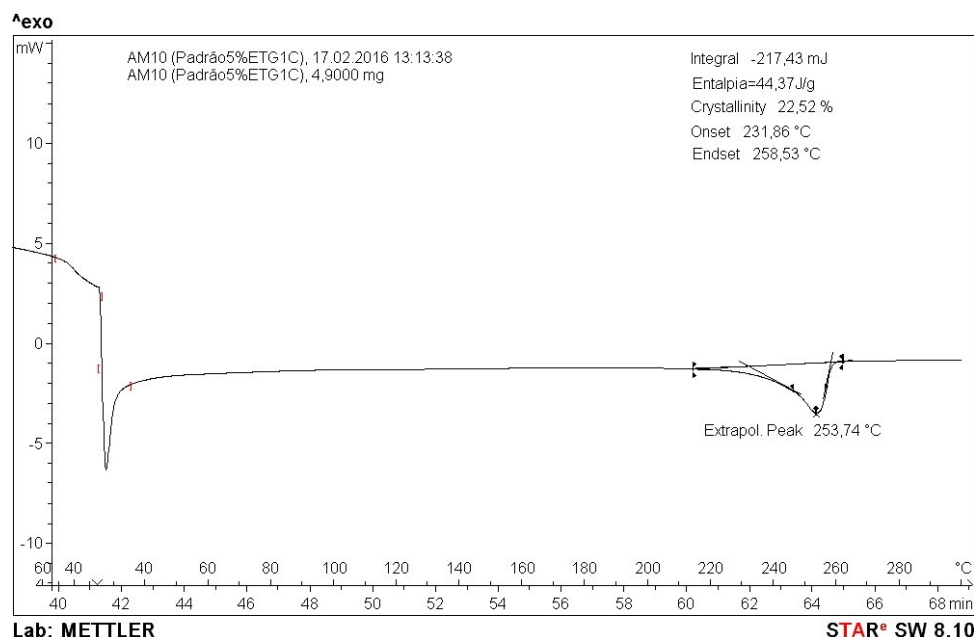


Gráfico I.7. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 1 camada da mistura PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol sem tratamento plasmático (grupo 1).

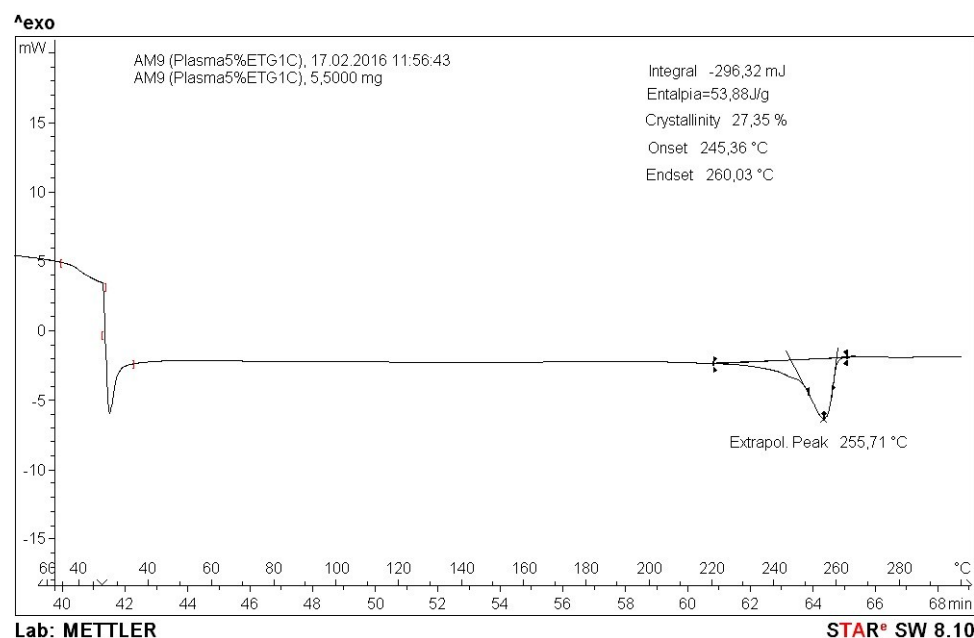


Gráfico I.8. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 1 camada da mistura PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol com tratamento plasmático (grupo 2).

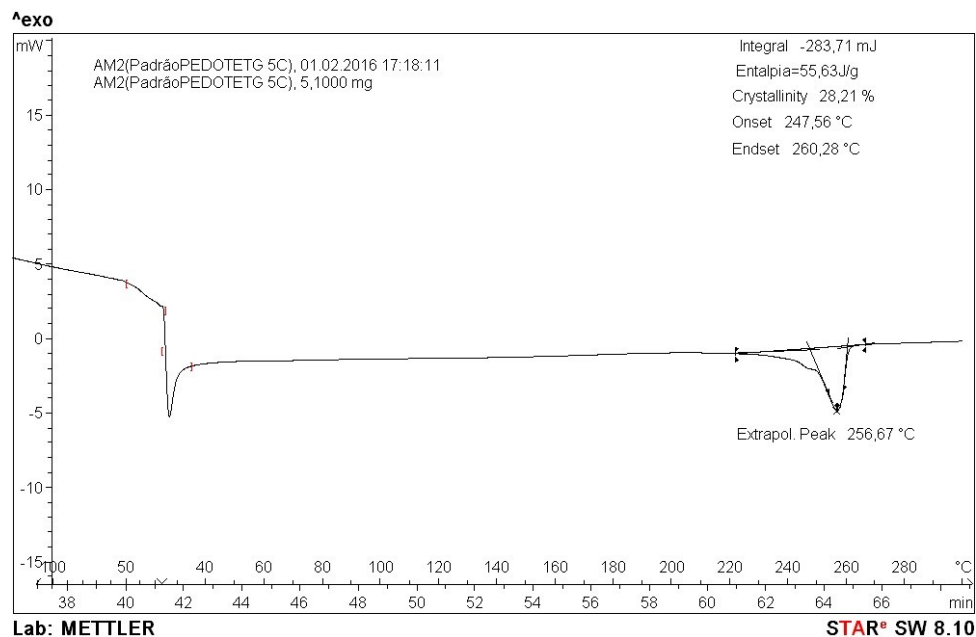


Gráfico I.9. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de elileno glicol sem tratamento plasmático (grupo 1).

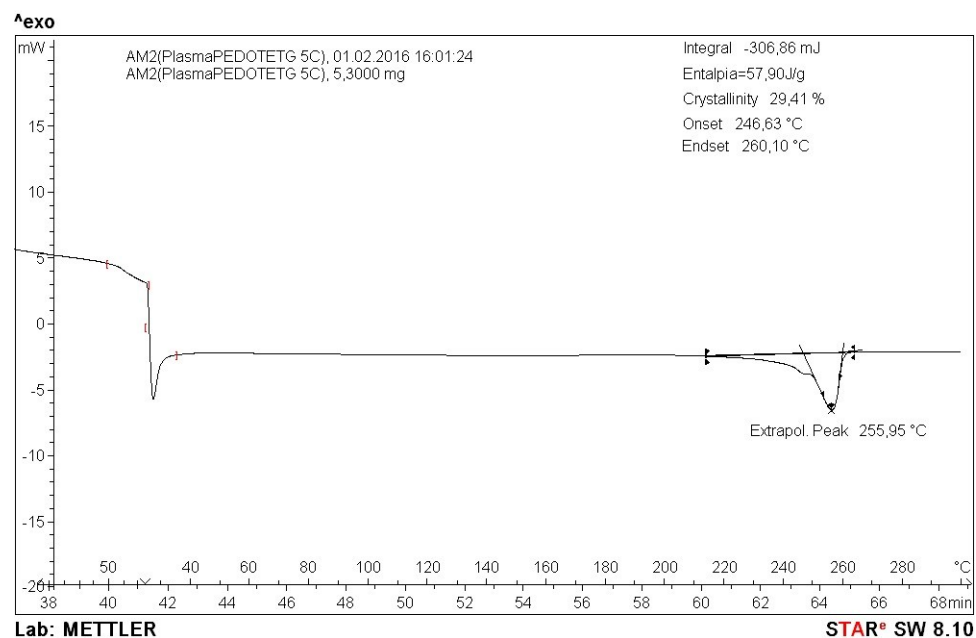


Gráfico I.10. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de elileno glicol com tratamento plasmático (grupo 2).

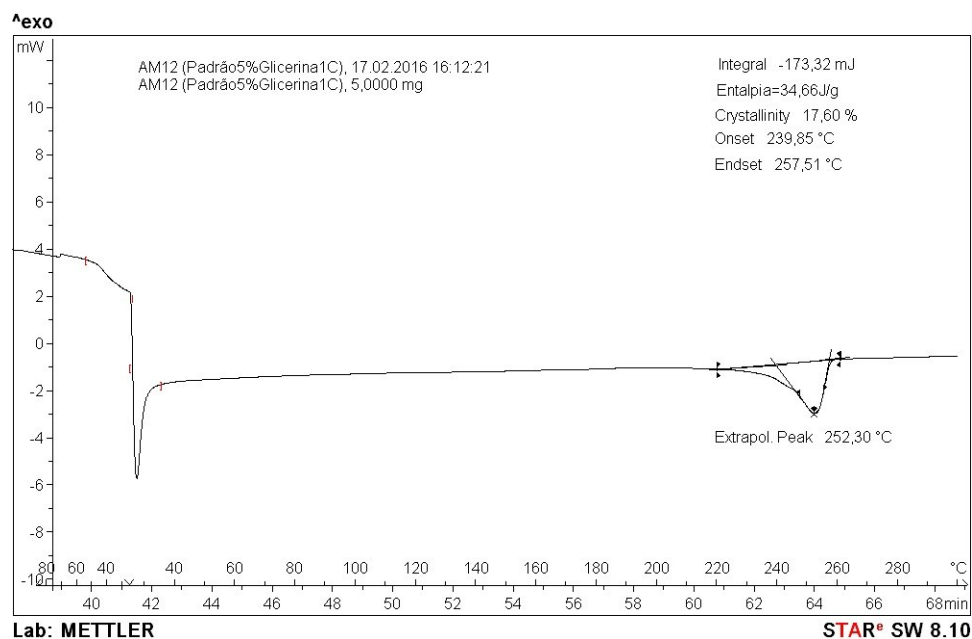


Gráfico I.11. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 1 camada da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol sem tratamento plasmático (grupo 1).

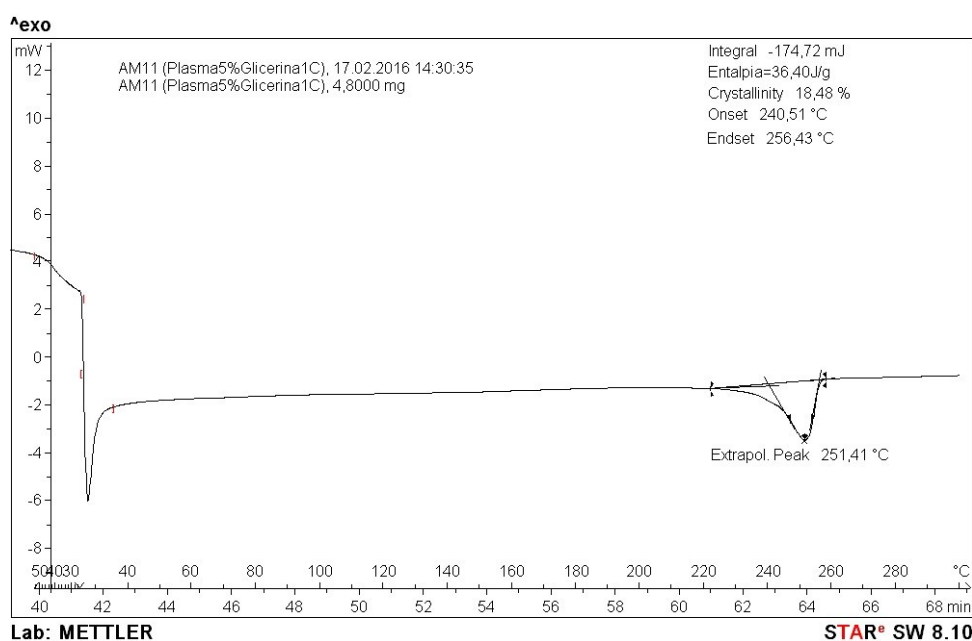


Gráfico I.12. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 1 camada da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol com tratamento plasmático (grupo 2).

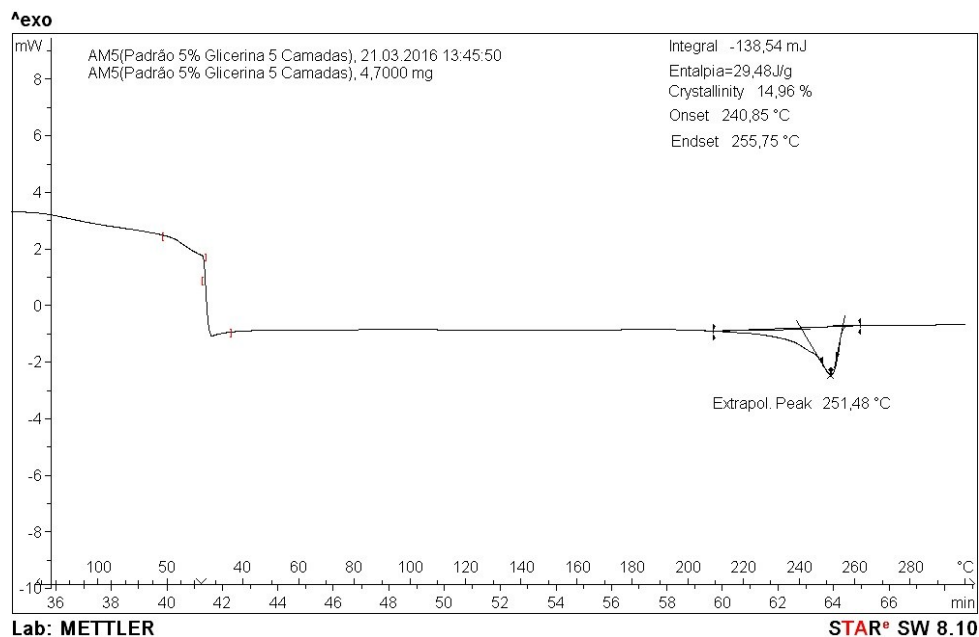


Gráfico I.13. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol sem tratamento plasmático (grupo 1).

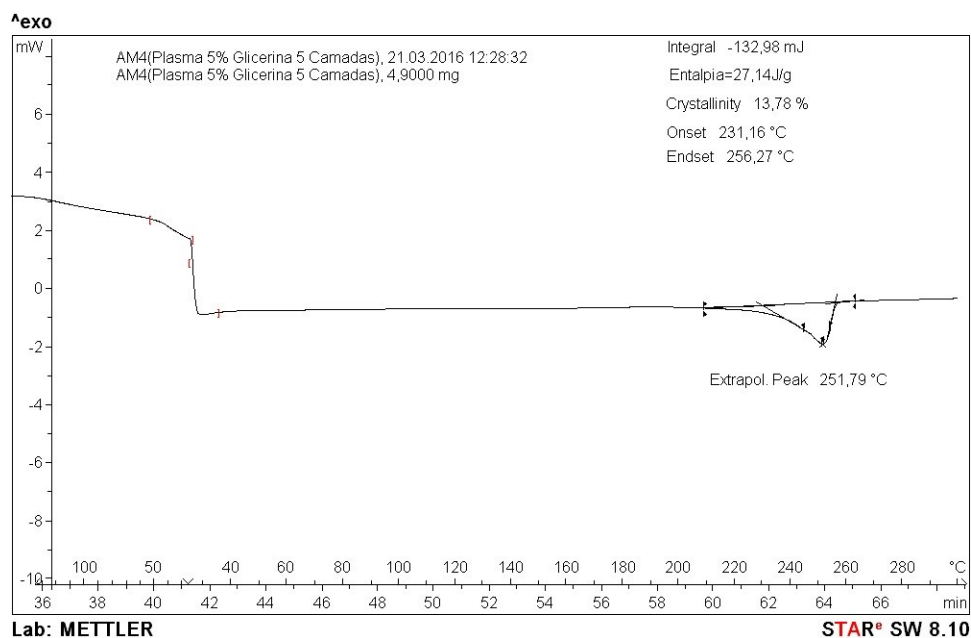


Gráfico I.14. Resultado de DSC da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 5 camadas da mistura PEDOT:PSS com 5% de glicerol com tratamento plasmático (grupo 2).

ANEXO II - Análise térmica de TGA com tratamento plasmático

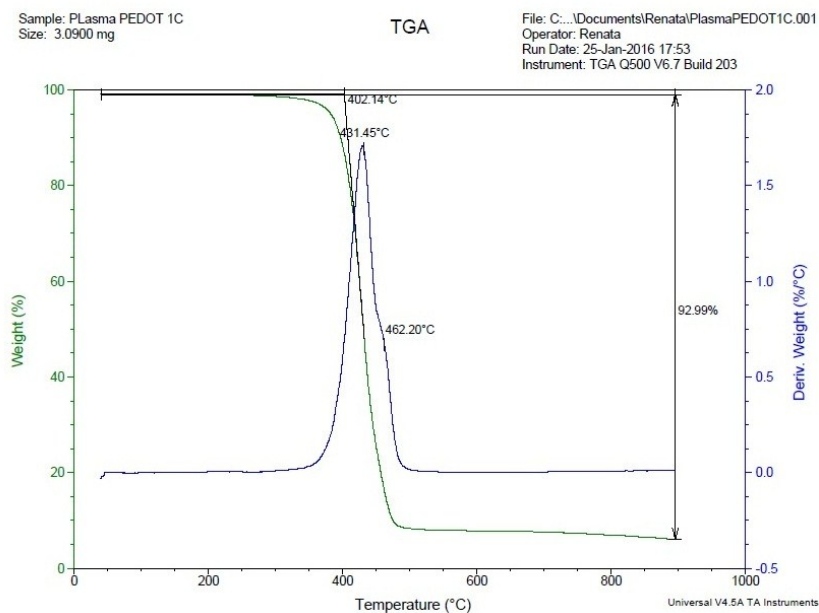


Gráfico II.1. Resultado de TGA da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 1 camada de PEDOT:PSS.

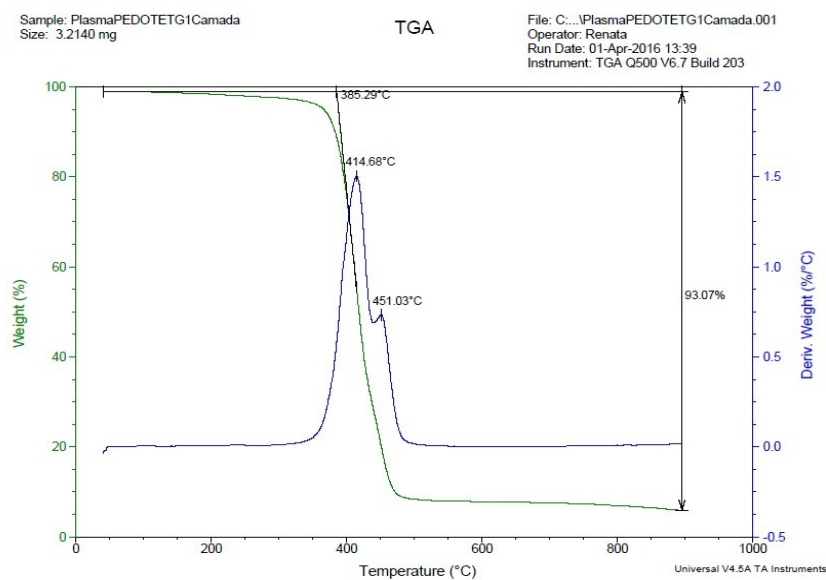


Gráfico II.2. Resultado de TGA da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 1 camada da mistura de PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol.

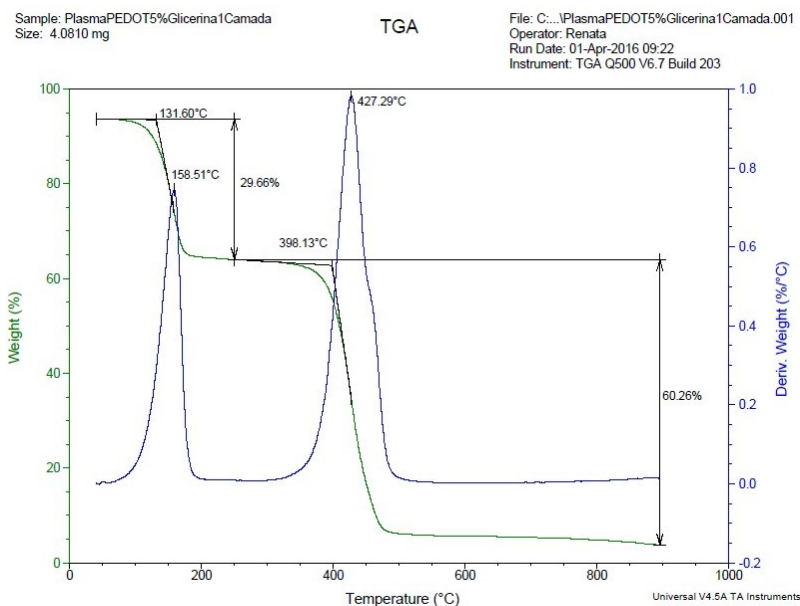


Gráfico II.3. Resultado de TGA da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 1 camada da mistura de PEDOT:PSS com 5% glicerol.

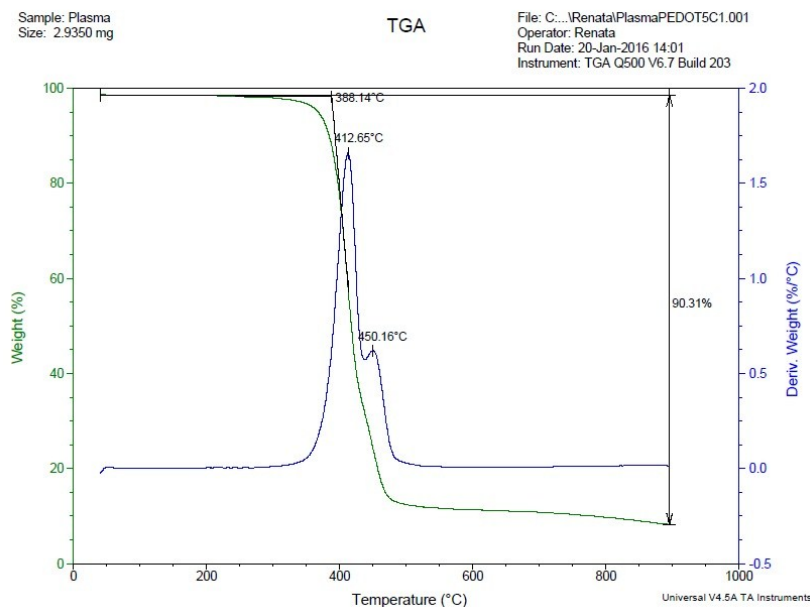


Gráfico II.4. Resultado de TGA da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 5 camadas de PEDOT:PSS.

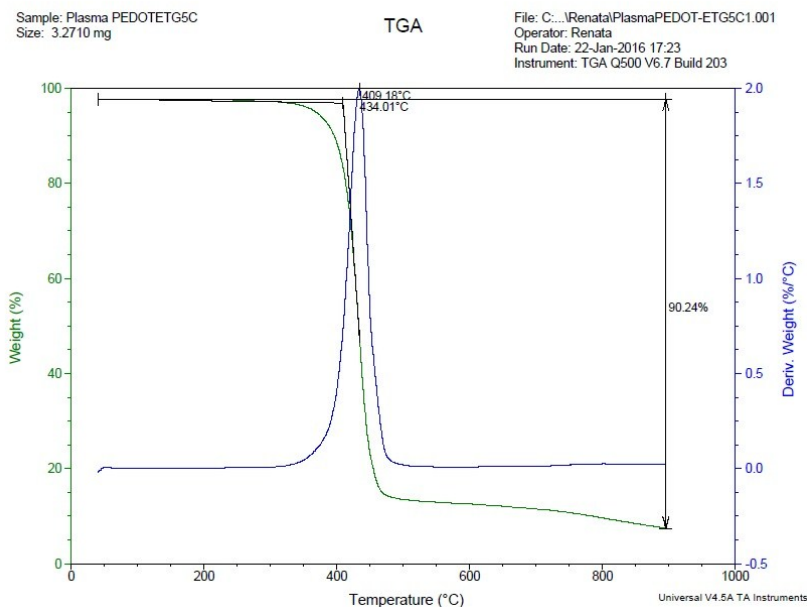


Gráfico II.5. Resultado de TGA da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 5 camadas da mistura de PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol.

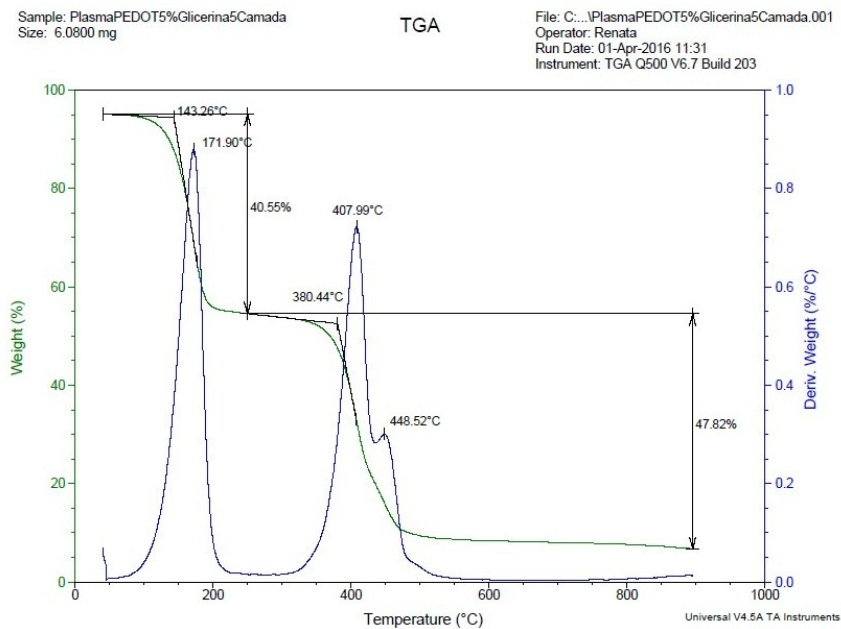


Gráfico II.6. Resultado de TGA da amostra de tecido Poliamida 6.6 revestido com 5 camadas da mistura de PEDOT:PSS com 5% de glicerol.

ANEXO III - Espectro EDS (C, O e S)

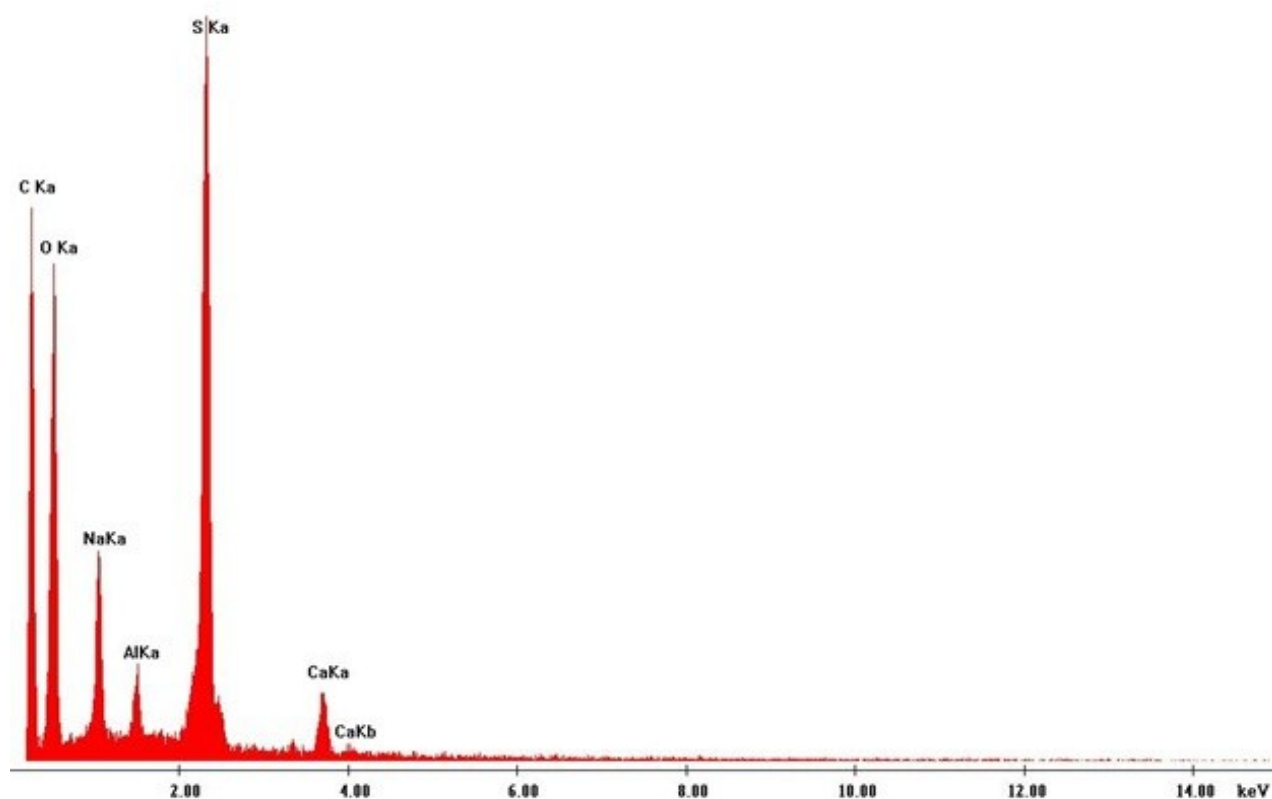


Gráfico III.1. Espectro EDS de PA 6.6 tratado com plasma DBD revestido com 5 camadas de PEDOT: PSS.